IR-Spektren kristalliner Thiocarbonate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim

Fachbereich Chemie der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

Frankfurt am Main

von

Joachim Horn

Frankfurt am Main 1972

IR-Spektren kristalliner Thiocarbonate

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim
Fachbereich Chemie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

von

Joachim Horn

Frankfurt am Main 1972

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Chemie
der Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. W. Ried
1. Gutachter: Prof. Dr. W. Sterzel
2. Gutachter: Prof. Dr. H. W. Roesky

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I Einleitung 1

II Die Normalschwingungen des Thiocarbonations 2

III Kristallfeldeffekte und intermolekulare Wechselwirkungen 5

IV Die Untergruppen der Punktgruppe D_{3h} 9

V Aktivierung und Aufspaltung von Molekülschwingungsbanden durch Erniedrigung der site-Symmetrie D_{3h} 13

VI Die Teller-Redlich-Regel für die ^{13}C-Substitution am Thiocarbonation 21

VII Die Präparation der Thiocarbonate 25

VIII Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Bariumthiocarbonat mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C 31

1. Die Präparation des $BaCS_3$ im Mikromaßstab 31

2. IR-Untersuchungen verschiedener Autoren am $BaCS_3$ 31

3. IR-Aufnahmen des Bariumthiocarbonats in Nujol sowie KBr und CsJ als Einbettungsmittel 35

4. Das IR-Spektrum des $BaCS_3$ bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft 37

5. Die Auswirkungen des Kohlenstoffisotops ^{13}C auf die Bandenlagen von $BaCS_3$ 41

6. Deutung der IR-Messungen am Bariumthiocarbonat mit ^{12}C und ^{13}C 47

7. Die Anwendung der Produktregel von Teller und Redlich auf das ^{13}C-substituierte Bariumthiocarbonat 51

IX Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Thallium(I)-thiocarbonat mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C 53

1. Die Präparation von Thallium(I)-thiocarbonat im Mikromaßstab 53

Seite

2. Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Thallium(I)-thiocarbonat 55

3. Deutung der IR-Messungen am Thallium(I)-thiocarbonat mit ^{12}C und ^{13}C 61

4. Die Anwendung der Produktregel von Teller und Redlich auf das ^{13}C-substituierte Thallium(I)-thiocarbonat 63

X Infrarotspektroskopische Untersuchungen an zwei Modifikationen des Bleithiocarbonats mit den Kohlenstoffisitopen ^{12}C und ^{13}C 64

1. Die Präparation zweier Bleithiocarbonatmodifikationen im Mikromaßstab 64

2. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an zwei Bleithiocarbonatmodifikationen 67

3. Intermolekulare Wechselwirkungen bei den Modifikationen des Bleithiocarbonats 73

XI Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Cadmiumthiocarbonat mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C 74

1. Die Präparation des $CdCS_3$ im Mikromaßstab 74

2. Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Cadmiumthiocarbonat 76

3. Deutung der IR-Messungen am Cadmiumthiocarbonat mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C 79

4. Intermolekulare Wechselwirkungen beim Cadmiumthiocarbonat 80

XII Infrarotspektroskopische Untersuchungen an der α- und β-Modifikation des Natriumthiocarbonats sowie am Natriumthiocarbonat-Bihydrat mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C 81

1. Die Modifikationen und Hydrate des Natriumthiocarbonats 81

2. Die Präparation von α-Na_2CS_3, β-Na_2CS_3 und $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ 83

Seite

3. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an der α- und β-Modifikation des wasserfreien Natriumthiocarbonats 86

4. Deutung der IR-Messungen an der α- und β-Modifikation des Natriumthiocarbonats 92

5. Die Anwendung der Produktregel von Teller und Redlich auf die ^{13}C-substituierte α- und β-Modifikation des wasserfreien Natrium-thiocarbonats 94

6. Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Natriumthiocarbonat-Bihydrat 96

7. Die D_2O- und $H_2{}^{18}O$-Substitution beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ 99

8. Die Lage der Grundschwingungen des Wassers im $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ und der H_2O-S - Abstand 102

9. Gehemmte Rotationen des Wassermoleküls beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ 107

XIII Kristallfeldeffekte und intermolekulare Wechselwirkungen bei Thiocarbonaten 113

XIV Untersuchungen zur Struktur von Barium-thiocarbonat 116

XV Zusammenfassung 125

XVI Literaturverzeichnis 128

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523706_0027

I. Einleitung

Die IR-Spektren von Thiocarbonaten wurden bereits von verschiedenen Autoren untersucht. Während dabei zunächst eher willkürliche Bandenzuordnungen vorgenommen worden waren, ordnete H. Seidel[1)] die im Infraroten auftretenden Banden des Strontiumthiocarbonats und des Bariumthiocarbonats auf Grund des Vergleiches mit dem IR-Spektrum des BCl_3 zu. Diese Zuordnung von Thiocarbonatbanden bildete später die Grundlage für die Deutung der IR-Spektren anderer Thiocarbonate. Trotzdem konnten im Infraroten auftretende Absorptionsbanden nicht immer eindeutig zugeordnet werden. Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen ist daher, mit Hilfe von bisher noch nicht erfolgten Isotopensubstitutionen zur richtigen Deutung der Infrarotspektren von Thiocarbonaten zu kommen. Daneben ermöglichen Isotopensubstitutionen Aussagen über den Einfluß des Kristallfeldes und intermolekularer Wechselwirkungen auf die Schwingungen des Thiocarbonations im Kristall. Das Auftreten intermolekularer Wechselwirkungen in Kristallen hat sich als direkt abhängig von der Kristallstruktur erwiesen. Neben der Ermittlung der Lagesymmetrie können daher ebenso Anhaltspunkte für die Struktur von Thiocarbonaten erhalten werden, zumal die Strukturen der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Thiocarbonate bisher nicht bekannt sind. In diesem Zusammenhang werden zwei für das Bariumthiocarbonat vorgeschlagene Strukturen näher untersucht.

II. Die Normalschwingungen des Thiocarbonations

Bei einer Schwingung bewegen sich die Atome eines Moleküls in periodischer Weise um ihre Gleichgewichtslage. Die Schwingungsfrequenz einer harmonischen Schwingung wird bestimmt durch die sich bewegenden Massen und die Kraftkonstante F. Handelt es sich um ein mehratomiges Molekül oder Molekülion, so sind die Schwingungsmöglichkeiten sehr mannigfaltig. Alle solche Schwingungen lassen sich jedoch aus einer berechenbaren Zahl von sogenannten Normalschwingungen zusammensetzen. Bei Normalschwingungen bewegen sich alle Atome mit gleicher Frequenz, je nach Massenverhältnissen aber mit verschiedener Amplitude. Die Zahl der Normalschwingungen eines Moleküls ist durch die Zahl der Atome des Moleküls festgelegt. Ist n die Zahl der Atome, so ist z die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade eines Moleküls, gegeben durch die Beziehung $z = 3n - 6$. Bei linear gebauten Molekülen erhöht sich die Zahl der Normalschwingungen auf $z = 3n - 5$.

Für das freie Thiocarbonation wurde in Analogie zum Carbonation sowie nach einer Regel von Zachariasen[2] die trigonal ebene Gestalt, Punktgruppe D_{3h}, angenommen. Durch Strukturaufklärung der Thiokohlensäure bei $-100^{o}C$[3)4)], des Kaliumthiocarbonat-Monohydrats[5] und einiger Komplexe, wobei CS_3^{2-} mehr oder weniger verzerrt als Ligand auftritt[6)7)], ist die Symmetrie bestätigt worden. Die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Thiocarbonations beträgt damit sechs.

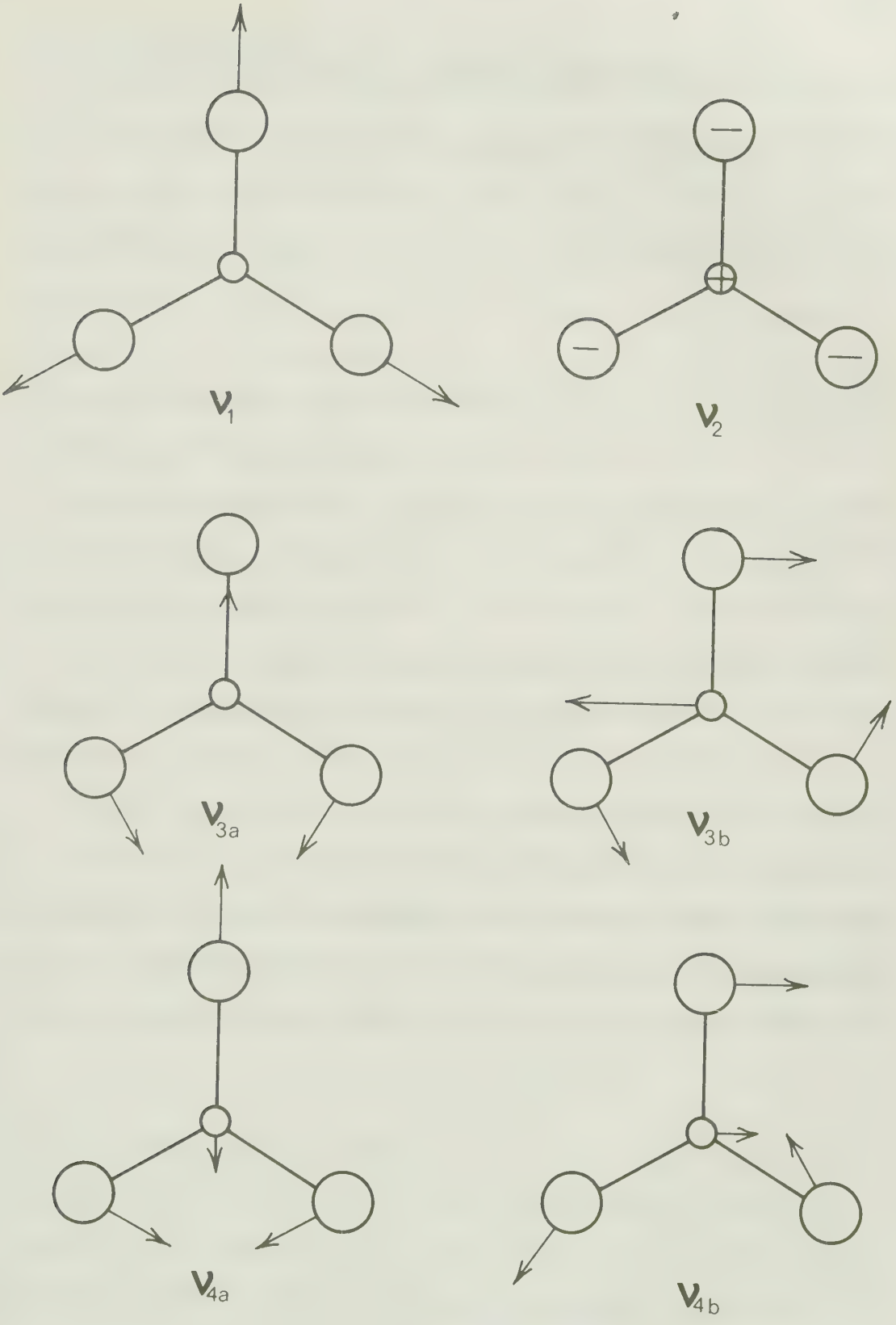


Abbildung 1
Normalschwingungen des Carbonat- bzw. Thiocarbonations nach Wilson, Decius, Cross [8])

Das Symmetrieverhalten der einzelnen Normalschwingungen ist aus den Schwingungsbildern (Abbildung 1, Seite 3) ersichtlich. Die Pfeile in Abbildung 1 geben jedoch nicht die maximalen oder relativen Schwingungsamplituden für das Thiocarbonation wieder.

Die beiden nicht entarteten Normalschwingungen ν_1 und ν_2 gehören der Rasse A_1' bzw. A_2'' an, wobei die ν_1-Schwingung nicht IR-aktiv ist. Eine Schwingungsanregung erfolgt nur dann, wenn sich während der Schwingung das Dipolmoment des Moleküls ändert. Diese Bedingung wird im Falle der ν_1 nicht erfüllt. Die ν_2-Schwingung ist dagegen IR-aktiv. Während sich bei den Normalschwingungen ν_1, ν_3 und ν_4 alle Atome in der Ebene bewegen (in plane), schwingt der Kohlenstoff bei der ν_2-Schwingung durch die Ebene der drei Schwefelatome hindurch. Für die ν_2-Schwingung ist daher auch die Bezeichnung out-of-plane-Schwingung üblich. Aus den Massenverhältnissen folgt, daß die Schwefelamplituden sich zur Kohlenstoffamplitude wie 1 : 8 verhalten. Neben der ν_2-Schwingung sind auch ν_3 und ν_4 IR-aktiv. Beide Schwingungen sind zweifach entartet und gehören der Rasse E' an.

III. Kristallfeldeffekte und intermolekulare Wechselwirkungen

Isolierte Moleküle weisen im Infrarotspektrum oder Ramanspektrum Schwingungsbanden auf, die sich als direkt abhängig von der Molekülsymmetrie erwiesen haben. Beim Übergang in die flüssige oder kristalline Phase erfolgen charakteristische Veränderungen im IR- bzw. Ramanspektrum, wie Intensitätsänderungen, Aufspaltungen und Aktivierungen von Banden. Für diese spektralen Veränderungen werden von Pimentel und Hrostowsky[9] zwei wesentliche Ursachen angegeben:

1) Dem freien Molekül oder Molekülion wird durch die Symmetrie des Kristalls bzw. Kristallfeldes im allgemeinen eine niedrigere Symmetrie aufgezwungen.

2) Die Molekülschwingungen werden durch intermolekulare Wechselwirkungen identischer Molekülsysteme verändert.

D. F. Hornig[10) 11)] gibt in Publikationen, die sich mit der Theorie von Schwingungsspektren von Molekülen und Komplexionen in Kristallen befassen die potentielle Energie eines Kristalls an. Die Beziehung lautet in der einfachsten Form:

$$V = V_s + \sum_r \sum_j V_{jr} + V_{ms} + V_{mm}'$$

Der erste Term V_s ist die Potentialfunktion des Gitters unter der Bedingung, daß keine Wechselwirkungen zwischen Molekül und Gitter vorhanden sind und die Moleküle als starre Gebilde angenommen werden können. V_{jr} stellt die Summe der Potentialfunktionen von Molekülschwingungen dar, wenn keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülschwingungen einerseits und zwischen Molekül- und Gitterschwingungen andererseits auftreten. Die verbleibenden Terme V_{ms} und V_{mm}' sind klein.

V_{ms} steht für die Wechselwirkungen zwischen Gitter und Molekülschwingungen, beschreibt also die Kristallfeldeffekte, während V_{mm}' als Kopplungsglied sich auf die Wechselwirkungen zwischen Molekülschwingungen identischer Molekülsysteme bezieht. In der vorliegenden Arbeit soll unter anderem versucht werden, zu Aussagen über die den Sachverhalt des Kristallfeldeffektes bzw. der intermolekularen Wechselwirkungen beschreibenden Terme V_{ms} und V_{mm}' bei Thiocarbonaten zu gelangen.

Die Grundlagen zur Deutung der Infrarotspektren von Festkörpern wurden bereits 1946 von R. Halford[12)] gelegt. Danach ist die Idealisierung, von freien Molekülen oder freien Molekülionen auszugehen, und die Banden unter Berücksichtigung deren Umgebung zu deuten zulässig und sinnvoll. Die Banden eines Moleküls hängen dann auch von der das Molekül umgebenden Symmetrie ab. Die Symmetrie, die das Verhalten der Schwingungsbanden eines Moleküls bestimmt, wird als site-Symmetrie bezeichnet. Von den Symmetrieelementen des freien Moleküls sind im allgemeinen nur noch einige in der Symmetrie des Gitters vorzufinden. Solche Elemente des freien Moleküls, die nicht mit der Symmetrie der Umgebung im Gitter übereinstimmen, sind nicht Teil der site-Symmetrie. Dieser Sachverhalt läßt sich im Sinne der Gruppentheorie ausdrücken, indem man sagt, daß die site-group eine Untergruppe der molekularen Punktgruppe sein muß. Die site-group besteht aus allen Symmetrieelementen, die durch einen Punkt, in unserem Falle durch das C - Atom des Thiocarbonations gehen. Die translatorischen Symmetrieelemente werden dabei nicht berücksichtigt. Folge der Erniedrigung der site-Symmetrie sind Bandenaufspaltungen, Aktivierungen und Intensitätsänderungen. Das Ausbleiben solcher

charakteristischer Veränderungen im Spektrum kann jedoch nicht unbedingt als Beweis für eine hohe site-Symmetrie angesehen werden. Beispielsweise sollten nach einer site-Symmetrieanalyse des Bariumcarbonats die beiden Schwingungsbanden ν_3 und ν_4 eine Aufspaltung zeigen. Da eine site-Symmetrieanalyse zwar Aussagen über die Symmetrie des Kristallfeldes, nicht jedoch über dessen Stärke erlaubt, muß die geringe Kristallfeldstärke als Ursache für das Ausbleiben einer meßbaren Bandenaufspaltung angesehen werden.

Nach Halford erlaubt eine site-Symmetrieanalyse auch Aussagen über mögliche Raumgruppen eines Kristalls, da die site-group nicht nur Untergruppe der molekularen Punktgruppe, sondern ebenso Untergruppe der Raumgruppe sein muß.

Neben Kristallfeldeffekten sind mögliche intermolekulare Wechselwirkungen als zweite wesentliche Ursache für die Bandenlage in IR-Spektren von Festkörpern anzusehen. Die Trennung der Kristallfeldeffekte im Kristall von intermolekularen Wechselwirkungen, die auch als Kopplungen bezeichnet werden, ist im Spezialfall nicht ohne weiteres möglich. Zur experimentellen Unterscheidung der beiden Effekte haben zwei Methoden Anwendung gefunden:

1) Die Kopplung identischer Molekülsysteme läßt sich eliminieren, wenn Moleküle bzw. Molekülionen in genügend großer Verdünnung in ein geeignetes Wirtsgitter eingebaut werden, das die gleichen Kristallparameter, mithin die gleiche site-Symmetrie besitzt, wie die Kristalle des Moleküls selbst.

2) Durch sinnvolle Isotopensubstitutionen lassen sich bei konstantem Kristallfeld Bandenverschiebungen, Aufspaltungen oder Intensitäts-

änderungen im IR- oder Ramanspektrum feststellen. Unterschiede zwischen gemessenen und nach Beziehungen für ein konstantes Kristallfeld berechneten Bandenlagen weisen auf intermolekulare Wechselwirkungen hin.

Decius und Mitarbeiter[13-19] sowie Sterzel und Mitarbeiter [20-24] haben durch Isotopensubstitutionen an den trigonal ebenen Nitrat-, Borat- und Carbonationen sowie an den pyramidal gebauten Chlorat-, Bromat- und Jodationen Kopplungen nach eingehenden Untersuchungen nachweisen können. Bei Carbonaten wurden sowohl bei der out-of-plane-Schwingung als auch bei der ν_3 intermolekulare Wechselwirkungen untersucht[20-24]. Dabei erwies sich die Orientierung der Carbonationen zueinander bzw. die Kristallstruktur bei der ν_2-Schwingung in besonders offensichtlicher Weise als Ursache von Kopplungserscheinungen. In Aragonitstrukturen sowie beim Natriumcarbonat-Monohydrat befinden sich die Carbonationen in Bewegungsrichtung der out-of-plane-Schwingung koplanar übereinander. Die dadurch verursachten Wechselwirkungen führen zur Schwingung in gleicher Phase und damit zur Erniedrigung der Frequenz, wobei die Kopplungsverschiebung mit abnehmendem Abstand benachbarter Carbonationen steigt. Eine mehr oder weniger vollkommene Entkopplung wurde durch den Einbau der schwereren Kohlenstoffisotope ^{13}C und ^{14}C erreicht. Dabei entstehende Satellitenbanden, die durch erneute Kopplung zweier oder mehrerer Carbonationen mit ^{14}C zustande kommen, weisen auf ähnliche Verhältnisse hin, wie sie bei einer Anzahl gekoppelter bzw. entkoppelter longitudinal schwingender Massen zu beobachten sind.

Auch die Isotopenverschiebung der ν_3-Schwingungsbande zeigt bei Carbonaten eine wesentliche Abhängigkeit vom Kristallgitter. Jedoch ist die ν_3-Kopplung komplexer als die ν_2-Schwingungskopplung. So wurde kein stetiger Zusammenhang zwischen der Abweichung der gemessenen von der berechneten Bandenverschiebung und den C - C - Abständen beobachtet. Zudem erschweren sich die Zusammenhänge durch unterschiedliche Orientierung der Sauerstoffatome zueinander; außerdem wurde auch eine Kopplungswechselwirkung der Carbonationen über die Kationen in Betracht gezogen.

IV. Die Untergruppen der Punktgruppe D_{3h}

Der aus Abbildung 2 (Seite 10) ersichtliche Satz von Symmetrieelementen für das Thiocarbonation, Punktgruppe D_{3h} lautet:

1) die Identität: I
2) eine dreizählige Achse: C_3, C_3^2
3) drei zweizählige Achsen: C_2, C_2', C_2''
4) drei vertikale Spiegelebenen: σ_v, σ_v', σ_v''
5) eine horizontale Spiegelebene: σ_h
6) eine Drehinversionsachse, die mit der dreizähligen Achse zusammenfällt: S_3, S_3^2

Die Operation C_3' im Gegenuhrzeigersinn führt zu einer Orientierung, die mit der bei der Operation C_3^2 erhaltenen identisch ist. Auch S_3^2 und S_3' sind identisch. C_3' und S_3' sind daher nicht im einzelnen aufgeführt.

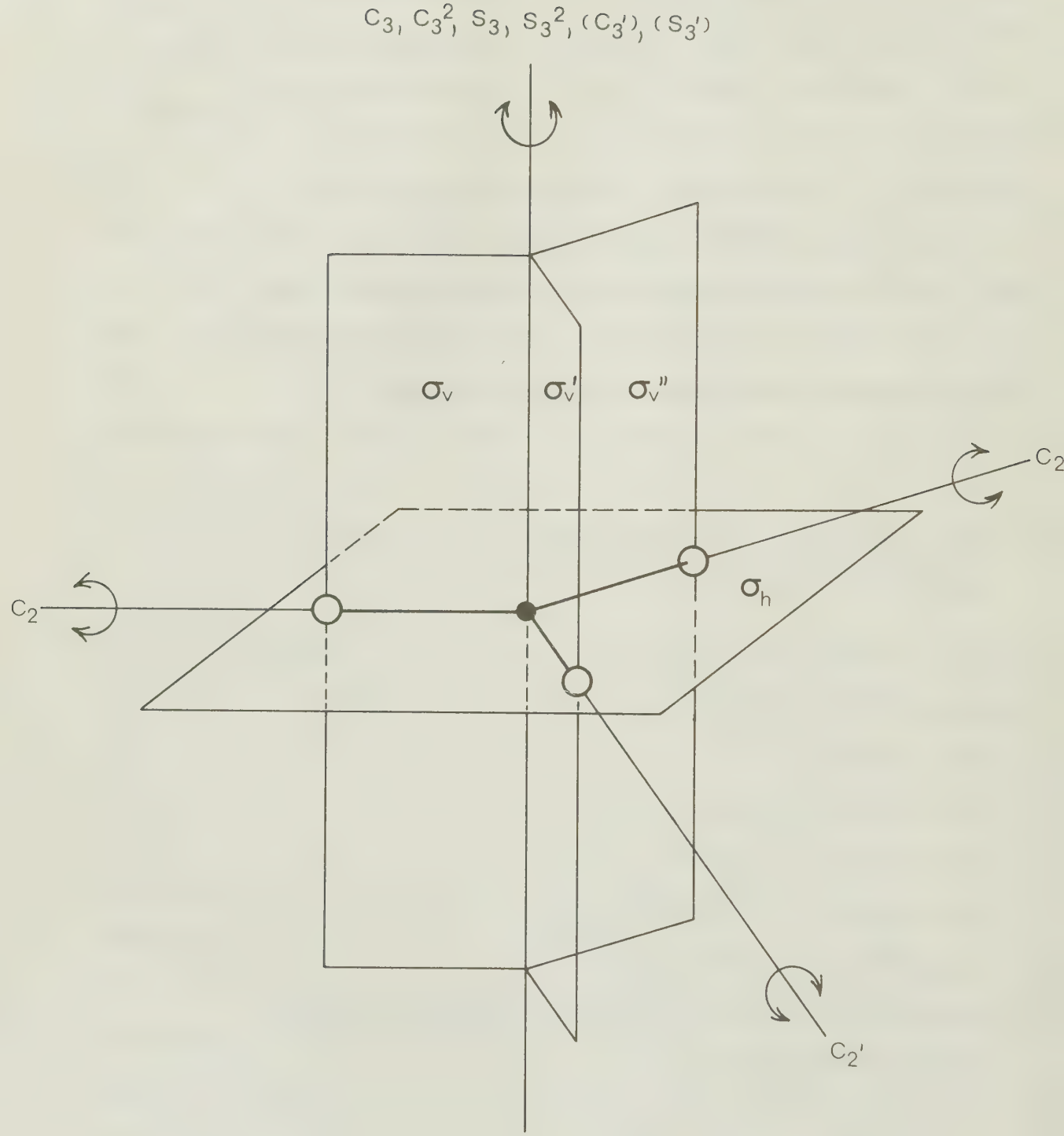


Abbildung 2
Symmetrieelemente des Thiocarbonations,
Punktgruppe D_{3h}

Multiplikationstafel für die Punktgruppe D_{3h}

D_{3h}	I	C_3	C_3^2	C_2	C_2'	C_2''	σ_v	σ_v'	σ_v''	σ_h	S_3	S_3^2
I	I	C_3	C_3^2	C_2	C_2'	C_2''	σ_v	σ_v'	σ_v''	σ_h	S_3	S_3^2
C_3	C_3	C_3^2	I	C_2''	C_2	C_2'	σ_v''	σ_v	σ_v'	S_3	S_3^2	σ_h
C_3^2	C_3^2	I	C_3	C_2'	C_2''	C_2	σ_v'	σ_v''	σ_v	S_3^2	σ_h	S_3
C_2	C_2	C_2'	C_2''	I	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_2'	C_2'	C_2''	C_2	C_3^2	I	C_3	S_3^2	σ_h	S_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
C_2''	C_2''	C_2	C_2'	C_3	C_3^2	I	S_3	S_3^2	σ_h	σ_v''	σ_v	σ_v'
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	σ_h	S_3	S_3^2	I	C_3	C_3^2	C_2	C_2'	C_2''
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	S_3^2	σ_h	S_3	C_3^2	I	C_3	C_2'	C_2''	C_2
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	S_3	S_3^2	σ_h	C_3	C_3^2	I	C_2''	C_2	C_2'
σ_h	σ_h	S_3	S_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''	C_2	C_2'	C_2''	I	C_3	C_3^2
S_3	S_3	S_3^2	σ_h	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_2''	C_2	C_2'	C_3	C_3^2	I
S_3^2	S_3^2	σ_h	S_3	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_2'	C_2''	C_2	C_3^2	I	C_3

Der angegebene Satz von Elementen kann im Sinne der Mathematik als Gruppe aufgefaßt werden, da alle notwendigen Gruppenpostulate hinreichend erfüllt werden. Auf Grund eines dieser Postulate muß das Produkt zweier Elemente in der Gruppe oder das Quadrat jedes Elementes wieder ein Element der Gruppe sein. Dieser Satz soll für die Symmetrieelemente der Punktgruppe D_{3h} in Form einer Multiplikationstafel (Seite 11) verifiziert werden.

Aus den Elementen der Gruppe D_{3h} lassen sich Teilmengen herausziehen, die bereits für sich alle Postulate einer mathematischen Gruppe erfüllen. Diese Teilmengen bilden jeweils eine Untergruppe der Punktgruppe D_{3h}. Das genannte Gruppenpostulat stellt allein schon eine hinreichende Bedingung zur Ermittlung der Untergruppen einer Gruppe dar[25]. Mit Hilfe der angegebenen Multiplikationstafel und unter Berücksichtigung des genannten Gruppenpostulats lassen sich aus dem Satz von Symmetrieelementen der Punktgruppe D_{3h} die folgenden Teilmengen ermitteln, wobei jeweils identische Sätze von Symmetrieelementen unberücksichtigt bleiben:

Tabelle 1

Sätze von Symmetrieelementen	Punktgruppe, Untergruppe
$I, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h, S_3, S_3^2$	D_{3h}
$I, C_3, C_3^2, \sigma_h, S_3, S_3^2$	C_{3h}
$I, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2''$	D_3
$I, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$	C_{3v}
I, C_3, C_3^2	C_3
$I, C_2, \sigma_v, \sigma_v',$	C_{2v}
I, C_2	C_2
I, σ_h	C_s

Die in der ersten Spalte von Tabelle 1 angegebenen Mengen stellen die Sätze von Symmetrieelementen von Punktgruppen bzw. der Untergruppen von D_{3h} dar. Die Bezeichnung der jeweiligen Gruppe wird in der zweiten Spalte der Tabelle aufgeführt. Die Gesamtheit der Symmetrieelemente einer der möglichen Untergruppen bilden nach Halford[12] die Lagegruppe (site-group) in einem Kristall. Die möglichen Lagegruppen von Thiocarbonatkristallen sind neben D_{3h} demnach C_{3h}, D_3, C_{3v}, C_3, C_{2v}, C_2 sowie C_s.

V. Aktivierung und Aufspaltung von Molekülschwingungsbanden durch Erniedrigung der site-Symmetrie D_{3h}

Wie bereits erwähnt, erfolgt eine optische Schwingungsanregung eines Moleküls nur dann, wenn sich während der Schwingung das Dipolmoment des Moleküls ändert. Dies ist bei Thiocarbonaten der Fall für die Fundamentalschwingungen ν_2, ν_3 und ν_4. Ob und bei welcher site-Symmetrie eine Aktivierung der totalsymmetrischen Valenzschwingung ν_1, sowie eine Aufspaltung von ν_3 und ν_4 erfolgt, soll in diesem Kapitel untersucht werden. Das Schwingungsmodell des Thiocarbonations (Abbildung 1) bietet nicht die Möglichkeit dieses Problem zu lösen. Deshalb wird versucht mit Hilfe der Gruppentheorie zu Aussagen zu kommen. Von besonderem Interesse ist hierbei auch die Frage, welche Aussagen auf Grund gruppentheoretischer Überlegungen hinsichtlich der Kombinationsbanden $\nu_1 + \nu_4$ und $\nu_2 + \nu_4$ gemacht werden können.

Die Untergruppen der Punktgruppe D_{3h} und deren Symmetrieelemente wurden in Tabelle 1 angegeben. Mögliche Symmetrieoperationen sind demnach:

1) die Identitätsoperation I
2) die Drehung um eine dreizählige Achse C_3, C_3^2
3) die Drehung um eine zweizählige Achse C_2
4) die Spiegelung an einer Spiegelebene σ
5) Drehung und anschließende Spiegelung an der zur Achse senkrecht stehenden Spiegelebene S_3, S_3^2

Der Beitrag zum Charakter $\chi(S)$ einer Symmetrieoperation S ist gegeben durch die Beziehung

$$(1)\quad \chi(S) = \pm 1 + 2\cos\phi \quad = \chi_M(S) \qquad ^{26)27)}$$

ϕ ist der durch die Symmetrieoperation festgelegte Winkel. Die Symmetrieoperationen der Identität und der Drehung um eine Achse bezeichnet man als eigentliche Operationen (I, C_3, C_3^2, C_2); für sie gilt das positive Vorzeichen. Die Charaktere für Spiegelung, Drehspiegelung und Inversion ergeben sich aus Beziehung (1) mit negativem Vorzeichen. Diese Symmetrieoperationen werden als uneigentliche Operationen bezeichnet (σ , S_3, S_3^2). Der Zahlenwert des Charakters $\chi(S)$ ist gleich dem Charakter der Darstellungsmatritzen für das elektrische Moment $\chi_M(S)$, der bei den Auswahlregeln für die Infrarotabsorption von entscheidender Bedeutung ist. Die Charaktere $\chi(S)$ bzw. $\chi_M(S)$ der eigentlichen sowie der uneigentlichen Operationen werden in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	eigentliche Operationen				uneigentliche Operationen		
Operation	I	C_3	C_3^2	C_2	σ	S_3	S_3^2
ϕ	0^o	120^o	240^o	180^o	0^o	120^o	240^o
$X(S)$, $X_M(S)$	3	0	0	-1	1	-2	-2

Zur Ermittlung des Charakters $\overline{X(S)}$ einer Symmetrieoperation beim Thiocarbonation ist es notwendig, nur diejenigen Atome zu berücksichtigen, welche die Lage ihres Schwerpunktes während der Operation nicht verändern. Nur solche Atome tragen zum Charakter einer Transformationsmatrix bei. Im Rahmen dieser Arbeit sind lediglich eigentliche Schwingungen von Interesse. Stellt a die Zahl der bei der jeweiligen Symmetrieoperation ihre Lage nicht verändernden Atome dar, dann sind im Falle der eigentlichen Operationen die ermittelten Charaktere $X(S)$ nicht mit a, sondern mit $(a - 2)$ zu multiplizieren.[26] Dadurch ergeben sich die in Tabelle 3 aufgeführten Charaktere $\overline{X(S)}$ von Transformationsmatritzen.

Tabelle 3

	eigentliche Operationen			uneigentliche Operationen		
Operation	I	C_3, C_3^2	C_2, C_2' C_2''	σ_v, σ_v', σ_v'' bei C_{2v} σ_{yz}	σ_h bei C_{2v} σ_{xz}	S_3, S_3^2
$\overline{X(S)}$	6	0	0	2	4	-2

Die folgende Reduktionsformel (2) erlaubt die Berechnung der Zahl der Fundamentalschwingungen einer Rasse:

$$(2) \qquad n = \frac{1}{N_g} \sum_j N_{gj} \cdot X_j \cdot \overline{X(S)} \qquad 26)27)$$

Hierin bedeuten

n - Zahl der eigentlichen Schwingungen einer Rasse

N_{gj} - Zahl der Symmetrieoperationen der j-ten Klasse

X_j - Charakter der j-ten irreduziblen Darstellung

Die Zahlenwerte von N_{gj} und X_j lassen sich den Charaktertabellen der jeweiligen Punktgruppe entnehmen[28)29)].

Eine weitere Reduktionsformel (3) ermöglicht Aussagen über die Aktivität der Schwingungsrassen im IR-Spektrum:

$$(3) \qquad n_M = \frac{1}{N_g} \sum_j N_{gj} \cdot X_j \cdot X(S) \qquad 26)27)$$

Die Schwingungen einer Symmetrierasse sind im Infraroten erlaubt, wenn $n_M > 0$ und verboten, wenn $n_M = 0$ ist.

Die Anwendung der Reduktionsformeln (2) und (3) auf die Rassen der Punktgruppe D_{3h} sowie deren Untergruppen C_{3h}, D_3, C_{3v}, C_3, C_{2v}, C_2 und C_s führt zu den in Tabelle 4 angegebenen Werten. Die Zeichen (+) und (-) geben an, ob die jeweilige Rasse IR-aktiv ist oder nicht.

Tabelle 4

Punkt-gruppe	Zahl der Fundamentalschwingungen der jeweiligen Rassen und deren Aktivität im Infraroten
D_{3h}	$n_{A_1'} = 1(-), n_{A_1''} = 0(-), n_{A_2'} = 0(-), n_{A_2''} = 1(+),$ $n_{E'} = 2(+), n_{E''} = 0(-)$
C_{3h}	$n_{A'} = 1(-), n_{A''} = 1(+), n_{E'} = 2(+), n_{E''} = 0(-)$
D_3	$n_{A_1} = 1(-), n_{A_2} = 1(+), n_E = 2(+)$
C_{3v}	$n_{A_1} = 2(+), n_{A_2} = 0(-), n_E = 2(+)$
C_3	$n_A = 2(+), n_E = 2(+)$
C_{2v}	$n_{A_1} = 3(+), n_{A_2} = 0(-), n_{B_1} = 2(+), n_{B_2} = 1(+)$
C_2	$n_A = 3(+), n_B = 3(+)$
C_s	$n_{A'} = 5(+), n_{A''} = 1(+)$

Die aus den Charaktertabellen übernommene Bezeichnung von Symmetrierassen bzw. Normalschwingungen bezieht sich im Falle von A und B auf symmetrisches bzw. antisymmetrisches Verhalten zur Symmetrieachse des Moleküls. Die Strich-Indices ' und " beziehen sich auf symmetrisches oder antisymmetrisches Verhalten zu einer Symmetrieebene. E gibt eine zweifache Entartung an, und der kleinste Zahlenindex steht jeweils für die höchste Symmetrie gegenüber weiteren Symmetrieelementen. In der Punktgruppe D_{3h} sind somit eine zur dreizähligen Drehachse symmetrische und zur Spiegelebene σ_h antisymmetrische Schwingung, außerdem zwei entartete Schwingungen erlaubt. Diese Schwingungen wurden bereits früher anhand der Schwingungsbilder erläutert und

als ν_2, ν_3, ν_4 und ν_1 bezeichnet. Eine zur Drehachse und zur Spiegelebene σ_h symmetrische Schwingung wird im Infrarotspektrum nicht beobachtet.

Zur Bestimmung der im Infrarotspektrum erlaubten Kombinationsschwingungen wird das Produkt der Charaktere der Schwingungsrassen gebildet. Eine Kombinationsbande ist dann erlaubt, wenn das Produkt dieser Charaktere dem Charakter eines IR-aktiven Schwingungstyps gleich ist. Im Falle der Punktgruppe D_{3h} gehört die ν_1-Schwingung zur Rasse A_1', die ν_4 zur Schwingungsrasse E. Das Produkt der Charaktere dieser Schwingungsrassen ist identisch mit dem Charakter der Rasse E' +). Die Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_4$ ist damit im Infraroten erlaubt. In der folgenden Tabelle 5 werden die Schwingungsrassen der ν_1, ν_2 und ν_4 für die verschiedenen Punktgruppen sowie die sich daraus ergebenden Rassen der Kombinationsbanden $\nu_1 + \nu_4$ und $\nu_2 + \nu_4$ und deren Aktivität im Infraroten angegeben.

Tabelle 5

	D_{3h}	C_{3h}	D_3	C_{3v}	C_3	C_{2v}	C_2	C_s
ν_1	A_1'	A'	A_1	A_1	A	A_1	A	A'
ν_2	A_2''	A"	A_2	A_1	A	B_2	B	A"
ν_4	E'	E'	E	E	E	A_1+B_1	A+B	2A'
$\nu_1+\nu_4$	E'(+)	E'(+)	E(+)	E(+)	E(+)	$A_1(+)+B_1(+)$	A(+)+B(+)	2A'(+)
$\nu_2+\nu_4$	E"(-)	E"(-)	E(+)	E(+)	E(+)	$A_2(-)+B_2(+)$	A(+)+B(+)	2A"(+)

+) vergl. Charaktertabellen [28)29)]

Korrelation zwischen den irreduziblen Darstellungen von D_{3h} und den als site-Symmetrie möglichen Untergruppen

Schwingung	site- group							
	D_{3h}	C_{3h}	D_3	C_{3v}	C_3	C_{2v}	C_2	C_s
ν_1	$A_1'(-)$	$A'(-)$	$A_1(-)$	$A_1(+)$	$A(+)$	$A_1(+)$	$A(+)$	$A'(+)$
ν_2	$A_2''(+)$	$A''(+)$	$A_2(+)$	$A_1(+)$	$A(+)$	$B_1(+)$	$B(+)$	$A''(+)$
ν_3, ν_4	$2E'(+)$	$2E'(+)$	$2E(+)$	$2E(+)$	$2E(+)$	$A_1(+) + B_2(+)$	$A(+) + B(+)$	$2A'(+)$
$\nu_1 + \nu_4$	$E'(+)$	$E'(+)$	$E(+)$	$E(+)$	$E(+)$	$A_1(+) + B_1(+)$	$A(+) + B(+)$	$2A'(+)$
$\nu_2 + \nu_4$	$E''(-)$	$E''(-)$	$E(+)$	$E(+)$	$E(+)$	$A_2(-) + B_2(+)$	$A(+) + B(+)$	$2A''(+)$

In Form der auf Seite 19 abgebildeten Korrelationstafel lassen sich die Ergebnisse dieses Kapitels in übersichtlicher Weise zusammenfassen. Die Korrelationstafel gibt Aufschluß über die Aktivierung von Molekülschwingungsbanden durch Erniedrigung der site-Symmetrie D_{3h}. Demnach ist bei aktiver ν_1-Schwingung die Lagesymmetrie C_{3v}, C_3, C_{2v}, C_2 oder C_s möglich. Die Deformationsschwingung ν_2 ist bei allen site-Symmetrien erlaubt, ebenso die beiden entarteten Schwingungen ν_3 und ν_4. Die Entartung wird jedoch bei C_{2v}, C_2 und C_s aufgehoben. Die Möglichkeit einer im Infrarotspektrum von Thiocarbonaten auftretenden Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_4$ ist ebenfalls bei D_{3h} und dessen Untergruppen gegeben. Entsprechend der aufgehobenen Entartung der ν_4 wird bei geeignetem Kristallfeld eine Aufspaltung der $\nu_1 + \nu_4$ erfolgen, falls die site-Symmetrie C_{2v}, C_2 oder C_s vorliegt. Bei den möglichen site-groups D_3, C_{3v}, C_3, C_{2v}, C_2 und C_s ist auch mit einer Kombinationsbande $\nu_2 + \nu_4$ zu rechnen. Eine Aufspaltung dieser Bande kann bei den site-Symmetrien C_{2v}, C_2 und C_s erwartet werden. Liegt die site-Symmetrie C_{2v} vor, so ist jedoch der der Rasse A_2 zugehörige Teil der Kombinationsbande $\nu_2 + \nu_4$ verboten.

VI Die Teller - Redlich - Regel für die ^{13}C - Substitution am Thiocarbonation

Unabhängig voneinander haben Teller und Redlich[30] eine Beziehung zwischen den Wellenzahlen ν_j und ν_j' von isotopen Molekülen abgeleitet. Die Verschiebung der Schwingungsfrequenzen läßt sich danach aus der Geometrie und den Massenverhältnissen im Molekül berechnen. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Produktregel nach Teller und Redlich sind:

1) Die isotopen Moleküle müssen völlig gleiche Kraftfelder besitzen, was im Falle einer Isotopensubstitution praktisch erfüllt ist.
2) Sie gilt streng nur für harmonische Schwingungen.

Nach Herzberg[28] besitzt die Teller - Redlich - Produktregel die folgende Form:

$$(1) \qquad \prod \frac{\nu_j'}{\nu_j} = \prod \left(\frac{m_j}{m_j'}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M'}{M}\right)^{\frac{t}{2}} \left(\frac{\theta_x'}{\theta_x}\right)^{\frac{\delta_x}{2}} \left(\frac{\theta_y'}{\theta_y}\right)^{\frac{\delta_y}{2}} \left(\frac{\theta_z'}{\theta_z}\right)^{\frac{\delta_z}{2}}$$

Hierin bedeuten:

ν_j - Wellenzahl einer Normalschwingung

ν_j' - Wellenzahl der gleichen Normalschwingung des isotopen Moleküls

m_j - Masse der erzeugenden Atome der verschiedenen Atomsätze

m_j' - Masse der erzeugenden isotopen Atome

M - Masse des Moleküls oder Molekülions

M' - Masse des isotopen Moleküls oder Molekülions

t - Anzahl der zur Schwingungsrasse gehörenden Translationen

θ_x, θ_y, θ_z - Trägheitsmomente des Moleküls, bezogen auf die durch den Schwerpunkt gehende x-, y- oder z-Achse

θ_x', θ_y', θ_z' - Trägheitsmomente entsprechend für das isotope Molekül

Es ist ferner δ_x, δ_y, $\delta_z = 1$, wenn die Rotation um die jeweilige Achse eine uneigentliche Schwingung der betreffenden Rasse ist. Ist dies nicht der Fall, so gilt δ_x, δ_y, $\delta_z = 0$.

Die Werte von m_j bzw. m_j', t und δ_x, δ_y, δ_z lassen sich mit Hilfe der Charaktertabelle der jeweiligen Punktgruppe ermitteln.

Wie aus obiger Beziehung ersichtlich, kann nur eine Aussage über die Veränderung des Produktes aller Frequenzen einer Schwingungsrasse gemacht werden.

Im Falle einer ^{13}C - Substitution des trigonal eben gebauten Thiocarbonations läßt sich die Produktregel nach Teller und Redlich wesentlich vereinfachen. Mit Hilfe der Charaktertabelle[28)29)] ergeben sich für die einzelnen Schwingungsrassen der Punktgruppe D_{3h} Frequenzverhältnisse wie folgt:

1) Bei der Symmetrierasse A_1' der Punktgruppe D_{3h} sind neben der eigentlichen Schwingung ν_1 weder Translationen noch Rotationen zu berücksichtigen. Das Frequenzverhältnis lautet dann

$$\frac{\nu_1'}{\nu_1} = 1 \qquad (2)$$

2) Auch im Falle der Rasse A_2" entfallen die Rotationsterme. Unter Berücksichtigung der Translation in Richtung der z-Achse lautet das Frequenzverhältnis:

$$(3) \qquad \frac{\nu_2'}{\nu_2} = \sqrt{\frac{m_C}{m_C'} \; \frac{3m_S + m_C'}{3m_S + m_C}}$$

Hierin bedeuten m_c bzw. m_c' die Massen der isotopen Kohlenstoffatome und m_s die Masse eines Schwefelatoms.

3) Bei der Rasse E' sind außer den Translationen in x- bzw. y-Richtung ebenfalls keine Rotationen zu berücksichtigen. Das Frequenzverhältnis beträgt:

$$(4) \qquad \frac{\nu_3' \cdot \nu_4'}{\nu_3 \cdot \nu_4} = \sqrt{\frac{m_C}{m_C'} \; \frac{3m_S + m_C'}{3m_S + m_C}}$$

Setzt man für die Massen des Kohlenstoffs $m_c = 12$ bzw. $m_c' = 13$ und für die Masse des Schwefels $m_s = 32$, so ergeben sich für die ^{13}C - Substitution des Thiocarbonations die folgenden numerischen Frequenzverhältnisse:

Rasse A_1': $\nu_1'/\nu_1 = 1$

Rasse A_2": $\nu_2'/\nu_2 = 0{,}965$

Rasse E' : $\nu_3' \cdot \nu_4'/\nu_3 \cdot \nu_4 = 0{,}965$

Die Substitution des Kohlenstoffisotopes ^{12}C durch ^{13}C führt bei der symmetrischen Valenzschwingung ν_1 nicht zu einer Bandenverschiebung, da das Kohlenstoffatom an der Schwingung nicht teilnimmt (vergl. Schwingungsbild, Abb. 1).

Als einzige Vertreterin der Rasse A_2'' ist die ν_2 - Schwingung vorhanden. Die Bandenverschiebung kommt daher allein der out-of-plane-Schwingung zugute. In der Schwingungsklasse E' treten die beiden entarteten Schwingungen ν_3 und ν_4 auf. Es kann deshalb nach Gleichung (4) nur das Produkt der Frequenzverhältnisse für die beiden Schwingungen angegeben werden. Die gesonderte Berechnung der isotopen Bande ν_3' oder ν_4' gestattet diese Beziehung im allgemeinen nicht.

VII Die Präparation der Thiocarbonate

Zur Darstellung von Thiocarbonaten wurden bereits mehrere Methoden entwickelt. Thiocarbonate lassen sich beispielsweise durch Behandlung von wässrigen oder alkoholischen Sulfid-bzw. Hydrogensulfidlösungen mit CS_2[31] oder durch Behandlung von Thiokohlensäure mit Schwermetallsalzen herstellen[32]. Auch das Durchleiten von Schwefelkohlenstoffdampf durch alkoholische Hydroxidlösungen[33] sowie die Fällung aus wässrigen oder alkoholischen Lösungen mittels Schwermetallsalzlösungen[34] führte zur Bildung von Thiocarbonaten. Zur Isotopenmarkierung schienen jedoch nur wenige Darstellungsmethoden geeignet, da nur geringe Mengen (insgesamt 625 mg) des sehr teuren Schwefelkohlenstoffs mit ^{13}C eingesetzt werden konnten. Zur Präparation von Thiocarbonaten im Mikromaßstab schien zunächst die für das Bariumthiocarbonat ausgearbeitete Vorschrift nach Klement und Schmidt[35] sinnvoll. Danach wird ein stark basischer Anionenaustauscher durch H_2S-Wasser oder Na_2S-Lösung in die S - Form gebracht. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird eine der Kapazität des Austauschers entsprechende Menge CS_2 zur wässrigen Aufschlämmung des Austauschers zugefügt und geschüttelt. Der sich lachsfarbig verfärbte Anionenaustauscher wird in eine übliche Säule gebracht und mit 1,5 n $BaCl_2$ - Lösung eluiert. Nach Zusatz von Äthanol erhält man das gelbe $BaCS_3$ in kristalliner Form.

Diese Darstellungsmethode konnte zwar im Mikromaßstab durchgeführt werden, doch ließ sich das Verfahren nicht auf andere Thiocarbonate, wie z.B. auf $CaCS_3$ und $SrCS_3$ übertragen. Auch zeigten die Infrarotspektren von $BaCS_3$ trotz sorgfältiger Präparation Anzeichen starker

durch die Verwendung des Ionenaustauschers verursachte Verunreinigungen.

Für die infrarotspektroskopischen Untersuchungen besonders gut geeignete Spektren lieferten dagegen Thiocarbonate, die durch Fällung aus wässrigen Lösungen hergestellt wurden. Hierbei fand das in Wasser gelöste Na_2CS_3 Verwendung, das mit wässrigen Schwermetallsalzlösungen versetzt wurde. Die Präparation des wasserfreien Natriumthiocarbonats erfolgte nach der Methode von Yebman[31] bzw. Lamotte, Porthault, Merlin[36]:

Es werden 10g Natrium in kleinen Portionen zu 200ml absolutem, frisch destilliertem Alkohol gegeben. Die Alkoholatlösung wird mit H_2S gesättigt und mit 17,5g CS_2 versetzt. Diese Mischung wird auf eine Temperatur von 60°C gebracht. Durch Zugabe von 600ml absolutem Äther erhält man einen kristallinen rosa-orange gefärbten Niederschlag von wasserfreiem Na_2CS_3 in sehr guter Ausbeute.

Natriumthiocarbonat zersetzt sich an feuchter Luft wahrscheinlich gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen zu Natriumthiosulfat[31]:

$$Na_2CS_3 \longrightarrow Na_2S + CS_2$$

$$Na_2S + H_2O \longrightarrow NaHS + NaOH$$

$$2NaHS + O \longrightarrow Na_2S_2 + H_2O$$

$$Na_2S_2 + 3O \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

Die Aufbewahrung ist daher nur im evakuierten Exsiccator über P_2O_5 möglich.

Bei der Darstellung von Natriumthiocarbonat unter den gegebenen Bedingungen wurde bereits von Yeoman[31] die Bildung von Natriumhydrogensulfid gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen angenommen:

(1) $C_2H_5OH + Na \longrightarrow C_2H_5ONa + 0{,}5H_2$

(2) $C_2H_5ONa + H_2S \longrightarrow C_2H_5OH + NaHS$

Bei Zugabe von CS_2 zur alkoholischen Lösung von Natriumhydrogensulfid wird unter Bildung des Thiocarbonats Schwefelwasserstoff frei. Als instabiles Zwischenprodukt kann das Hydrogenthiocarbonat angenommen werden, das wahrscheinlich auch als Zwischenprodukt beim Zerfall des CS_3^{2-} - Ions auftritt[37]:

(3) $NaHS + CS_2 \longrightarrow NaHCS_3$

(4) $2NaHCS_3 \longrightarrow Na_2CS_3 + CS_2 + H_2S$

Der nach Reaktionsgleichung (4) freiwerdende CS_2 reagiert erneut mit NaHS zu $NaHCS_3$.

In alkalischem und saurem Milieu verhalten sich die Thiocarbonate in charakteristischer Weise. Während das Thiocarbonation in stark saurer, nicht allzu verdünnter Lösung immerhin so stabil ist, daß eine Abscheidung der in Wasser kaum löslichen H_2CS_3 gelingt[38], zerfallen Thiocarbonate in verdünnter saurer Lösung über das Hydrogenthiocarbonat nach der Reaktionsgleichung $HCS_3^- \longrightarrow HS^- + CS_2$ [37]. In alkalischer Lösung kann dagegen eine stufenweise Hydrolyse bis zum Carbonat angenommen werden[39]:

$$CS_3^{2-} \xrightarrow{OH^-} COS_2^{2-} \xrightarrow{OH^-} CO_2S^{2-} \xrightarrow{OH^-} CO_3^{2-}$$

Folgender Sachverhalt bestätigt diese Annahme: Wurde bei der Präparation von Natriumthiocarbonat Schwefelkohlenstoff im Unterschuß zugesetzt, so war das Thiocarbonat stark mit NaHS verunreinigt. Dieses Produkt wurde in wenig Wasser gelöst, wobei infolge der Anwesenheit von NaHS eine schwach alkalische Reaktion zu beobachten war. Der mit wässriger $BaCl_2$ - Lösung erhaltene gelbe Niederschlag konnte infrarotspektroskopisch als ein Gemisch von $BaCO_3$ und $BaCS_3$ identifiziert werden. Die schwach alkalische Reaktion des NaHS hatte eine teilweise Hydrolyse des CS_3^{2-} bewirkt. Bei der Präparation von Natriumthiocarbonat im Mikromaßstab mußte daher mit Sorgfalt auf einen Überschuß an CS_2 geachtet werden. Unter Berücksichtigung des hohen CS_2 - Dampfdruckes und der Gefäßdimensionen eines speziell gefertigten Gefäßes, das die Form eines kleinen Reagenzglases mit aufgesetztem Rückflußkühler besaß, wurde für die Isotopenmarkierung die Darstellung von Yeoman[31] bzw. Lamotte, Porthault, Merlin[36] wie folgt modifiziert:

1,00ml einer mit H_2S gesättigten Lösung von 10g Natrium in 200ml absolutem Äthanol wurde in das angefertigte Gefäß gebracht und in Eiswasser gekühlt. Ebenso wurde der Rückflußkühler mit Eiswasser beschickt. Eine geöffnete Ampulle mit 125mg $^{13}CS_2$ wurde zugegeben und das Gefäß sogleich mit einem $CaCl_2$ - Rohr versehen. Das $^{13}CS_2$ lieferte die Firma Prochem Limited, nach deren Angaben das verwendete CS_2 das Kohlenstoffisotop ^{12}C zu 40% und das schwerere Kohlenstoffisotop ^{13}C zu 60% enthielt. Der untere Teil des Reaktionsgefäßes wurde im Wasserbad auf 60°C erwärmt und der Inhalt mittels eines kleinen Magnetrührers gerührt. Um eine vollständige Umsetzung des Hydrogensulfids zu erreichen, wurden nach dem Abkühlen nochmals wenige Tropfen $^{12}CS_2$ zugesetzt und erneut auf 60°C erwärmt. Bei Zugabe von wasserfreiem Äther konnte wasserfreies $Na_2{}^{13}CS_3$ in

kristalliner Form erhalten werden. Das so hergestellte $Na_2{}^{13}CS_3$ wurde zur Präparation weiterer Thiocarbonate mit ^{13}C durch Fällung aus wässrigen Lösungen verwendet.

Zur Isotopenmarkierung wurde nach der angegebenen Vorschrift Natriumthiocarbonat zweimal präpariert, wobei 125mg und 500mg $^{13}CS_2$ eingesetzt wurden. Die beiden erhaltenen Präparate enthielten jedoch das Kohlenstoffisitop ^{13}C nicht zu 60%, sondern auf Grund infrarotspektroskopischer Extinktionsmessungen an den ν_2 - Banden verschiedener Thiocarbonate nur 30 - 36% und 40 - 43% ^{13}C. Da unter den gegebenen Bedingungen das Hydrogensulfid mit CS_2 in schneller Reaktion Thiocarbonat bildet, kann eine mehr oder weniger unvollständige Reaktion des $^{13}CS_2$ mit NaHS ausgeschlossen werden. Der nachträgliche Zusatz von $^{12}CS_2$ ermöglichte offenbar den Austausch, wobei summarisch folgendes Gleichgewicht angenommen werden muß:

$$^{13}CS_3{}^{2-} + {}^{12}CS_2 \rightleftharpoons {}^{13}CS_2 + {}^{12}CS_3{}^{2-}$$

In Reihenversuchen wurden diejenigen Thiocarbonate ermittelt, die aus wässriger oder alkoholischer Lösung als schwerlösliche und beständige Verbindungen zu erhalten waren. Es wurden wässrige bzw. äthanolische Natriumthiocarbonatlösungen mit wässrigen oder nach Möglichkeit auch mit äthanolischen Salzlösungen der folgenden Metallionen versetzt: Rb^+, Cs^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Tl^+, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Eu^{2+}. Bei der Fällung aus wässriger Lösung bildeten die Ionen Ba^{2+}, Tl^+, Pb^{2+} und Cd^{2+} beständige Thiocarbonatniederschläge. Mit anderen Ionen

ergab die Thiocarbonatlösung entweder keinen Niederschlag oder wurden die zunächst gebildeten Thiocarbonate sofort unter Bildung von Sulfiden und Schwefelkohlenstoff zersetzt. Aus alkoholischer Lösung gelang es nur $BaCS_3$, jedoch in schlecht kristallisierter Form auszufällen. Als einziges Thiocarbonat der Nebengruppenelemente wurde das $CdCS_3$ erhalten. Andere Ionen der Nebengruppen wie z.B. Ni^{2+} und Zn^{2+} bilden mit dem CS_3^{2-} - Ion relativ beständige Ammin-Komplexe. Die nach Johri[40] darstellbaren Verbindungen $CuCS_3$, $CoCS_3$, $NiCS_3$, $ZnCS_3$ und $FeCS_3$ konnten nicht als stabile Produkte ausgefällt werden. Unter den von Johri angegebenen Bedingungen wurden in allen Fällen die Ammin-Komplexe erhalten. Im Falle des Nickels und Zinks konnte dies an Hand der nach Johri dargestellten Präparate infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die folgenden Thiocarbonate infrarotspektroskopisch jeweils mit dem Kohlenstoffisotop ^{12}C und ^{13}C untersucht; Na_2CS_3, das wasserfrei in zwei Modifikationen sowie in Form mehrerer Hydrate existiert, $BaCS_3$, Tl_2CS_3, $PbCS_3$, von dem zwei Modifikationen durch unterschiedliche Fällungsbedingungen erhalten wurden und $CdCS_3$. Für die Präparation bzw. Fällung dieser Thiocarbonate aus wässrigen Lösungen wurden jeweils bestimmte Bedingungen ermittelt, die an späterer Stelle im Zusammenhang mit den jeweiligen IR-Spektren und Röntgendiagrammen beschrieben werden.

VIII Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Bariumthiocarbonat mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C

1. Die Präparation des $BaCS_3$ im Mikromaßstab

$BaCS_3$ ist in Wasser wenig löslich und konnte deshalb durch tropfenweise Zugabe einer konzentrierten $BaCl_2$-Lösung zu einer ebenfalls konzentrierten Natriumthiocarbonatlösung als feinkristallines, intensiv gelb gefärbtes Produkt erhalten werden. Nach dieser Methode wurde $BaCS_3$ bereits mehrfach hergestellt[34)41)]. Das $BaCS_3$ wurde nach dem Absaugen mit wenig Wasser, dann mit Äthanol gewaschen und zur Aufbewahrung in einen mit P_2O_5 versehenen Exsiccator gebracht. Unter diesen Bedingungen ist Bariumthiocarbonat praktisch unbegrenzt haltbar. Um das Produkt hinsichtlich der Reinheit und seiner Zusammensetzung zu überprüfen, wurden die röntgenographisch ermittelten d-Werte mit Literaturdaten[34)41)] verglichen. Das auf Seite 32 (Abbildung 3) abgebildete Röntgendiagramm des $BaCS_3$ wurde mit Cu K_α - Strahlung aufgenommen.

2. IR-Untersuchungen verschiedener Autoren am $BaCS_3$

Die ersten IR-Untersuchungen am $BaCS_3$ gehen auf R. Duval, C. Duval und Lecomte[42)] zurück. Für das $BaCS_3$ wurden von diesen Autoren folgende Bandenlagen publiziert:

1472 cm^{-1} (st.)
921 cm^{-1} (st.)
817 cm^{-1} (st.)
711 cm^{-1} (schw.)
677 cm^{-1} (schw.)
655 cm^{-1} (schw.)

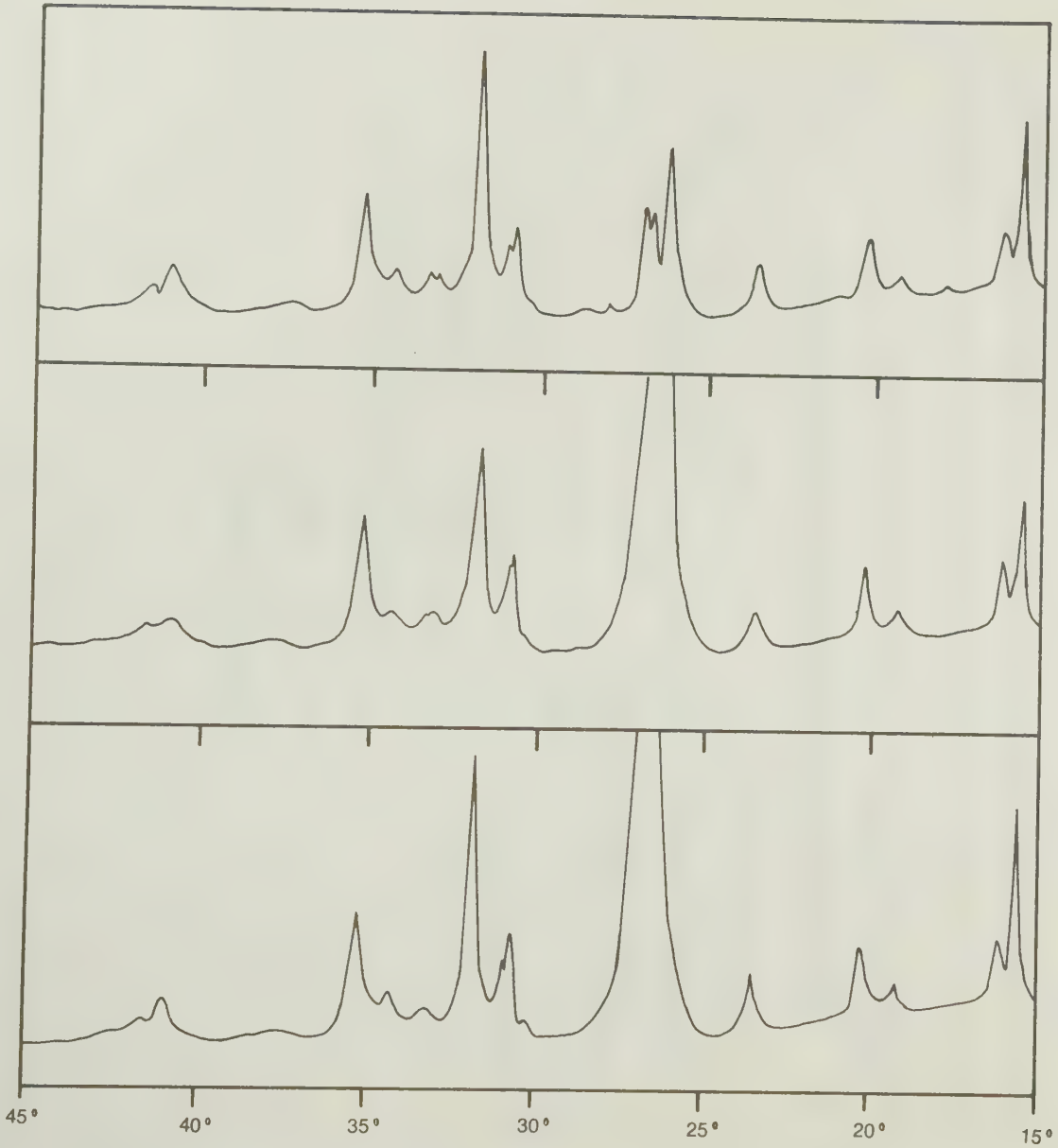


Abbildung 3
Röntgendiagramm des $BaCS_3$, aufgenommen mit Cu K_α -Strahlung

Abbildung 8
$BaCS_3$, aufgenommen in Tieftemperatur-röntgenzelle bei Zimmertemperatur

Abbildung 9
$BaCS_3$, aufgenommen in Tieftemperatur-röntgenzelle bei – 196° C

1965 wurde $BaCS_3$ von Krebs, Gattow und Müller[43] erneut infrarotspektroskopisch untersucht und die ermittelten Bandenmaxima wie folgt zugeordnet:

942 cm^{-1}, 912 cm^{-1} (st.)	———	ν_3
824 cm^{-1} (schw.)	———	ν_1 oder $\nu_2 + \nu_4$
516 cm^{-1} (m.)	———	ν_2
324 cm^{-1}, 317 cm^{-1} (m.)	———	ν_4

Ebenfalls 1965 wurde $BaCS_3$ von H. Seidel[1] untersucht und eine erneute Bandenzuordnung vorgenommen. Da die schwingenden Massen des BCl_3 sich nur wenig von denen im Thiocarbonation unterscheiden, ist das Schwingungsspektrum des BCl_3 von Seidel zur Bandenzuordnung des Bariumthiocarbonatspektrums herangezogen worden. Für die Fundamentalschwingungen des gasförmigen Bortrichlorids werden von Scruby, Lacher und Park[44] folgende Bandenlagen angegeben, wobei die ν_1-Schwingung nicht IR-aktiv ist:

Tabelle 6

	$^{10}BCl_3$	$^{11}BCl_3$
ν_1	471 cm^{-1}	471 cm^{-1}
ν_2	480 cm^{-1}	460 cm^{-1}
ν_3	995 cm^{-1}	956 cm^{-1}
ν_4	244 cm^{-1}	243 cm^{-1}

Durch Anwendung der Produktregel von Teller und Redlich auf die gemessenen Bandenlagen des $^{10}BCl_3$ und des $^{11}BCl_3$ ließ sich diese Zuordnung überprüfen. Von Seidel wurden deshalb die Schwingungsbanden des $BaCS_3$ wie folgt zugeordnet:

943 cm^{-1}, 912 cm^{-1} (st.) ——— ν_3

835 cm^{-1}, 826 cm^{-1} (schw.) ——— $\nu_1 + \nu_4$ oder $\nu_2 + \nu_4$

518 cm^{-1} (m.) ——— ν_2

330 cm^{-1}, 312 cm^{-1} (m.) ——— ν_4

In einer weiteren Publikation von B. Krebs, A. Müller und G. Gattow[45] wurde die Frequenz der totalsymmetrischen CS-Valenzschwingung auf Grund einer empirischen Beziehung abgeschätzt. Danach beträgt die Schwingungsfrequenz der ν_1 532 cm^{-1}. Die tatsächliche Lage der nach A. Müller und B. Krebs[46] sehr schwachen ν_1-Bande konnte infrarotspektroskopisch nicht ermittelt werden.

Von Philippot und Maurin[34] wurden 1969 folgende Bandenlagen und Zuordnungen für das $BaCS_3$ publiziert:

951 cm^{-1}, 905 cm^{-1} ——— ν_3

501 cm^{-1} ——— ν_2

339 cm^{-1} ——— ν_4

Eine Zusammenstellung bisher gemessener Bandenmaxima im IR-Spektrum von $BaCS_3$ und deren Zuordnung erfolgt in Tabelle 7. Daneben werden auch die jeweils verwendeten Einbettungsmittel angegeben.

Tabelle 7

Autoren	Einbettungs-mittel	Bandenmaxima $[cm^{-1}]$ und deren Zuordnung			
Duval, Duval Lecomte 42)	?	1472, 921, 817, 711, 677, 655			
Krebs, Gattow, Müller 43)	KBr Nujol	942, 912 (ν_3)	824 (ν_1 od. $\nu_2+\nu_4$)	516 (ν_2)	324, 317 (ν_4)
H. Seidel 1)	KBr	943, 912 (ν_3)	835, 826 ($\nu_1+\nu_4$ od. $\nu_2+\nu_4$)	518 (ν_2)	330, 312 (ν_4)
Philippot u. Maurin 34)	KBr Nujol	951, 905 (ν_3)		501 (ν_2)	339 (ν_4)

3. IR-Aufnahmen des Bariumthiocarbonats in Nujol sowie KBr und CsJ als Einbettungsmittel

Die in dieser Arbeit verwendeten und abgebildeten IR-Aufnahmen wurden mit einem Perkin - Elmer - Gitterspektrophotometer 521 aufgenommen. Zunächst wurde KBr als Einbettungsmittel für das $BaCS_3$ verwendet. Hierbei konnten jedoch bei einigen Preßlingen nicht reproduzierbare, zeitabhängige Bandenverschiebungen nachgewiesen werden. Als Ursache für derartige Veränderungen des KBr-Preßlings wurden von Meloche und Kalbus[47] der Anionenaustausch zwischen Einbettungsmittel und anorganischen Verbindungen angegeben. Auch durch starkes Pressen verursachte Orientierungseffekte können die Lage von Schwingungsbanden beeinflussen. Da außerdem Thiocarbonate bei etwa 300 - 400 cm^{-1} eine Bande zeigen, KBr aber je nach Feuchtigkeitsgehalt und Reinheitsgrad hier bereits eine stärkere Absorption aufweisen kann, schien die KBr-Preßtechnik für infrarotspektroskopische Untersuchungen an Thiocarbonaten nicht geeignet. Wurde dagegen trockenes CsJ verwendet, so konnte diese Bande gut beobachtet

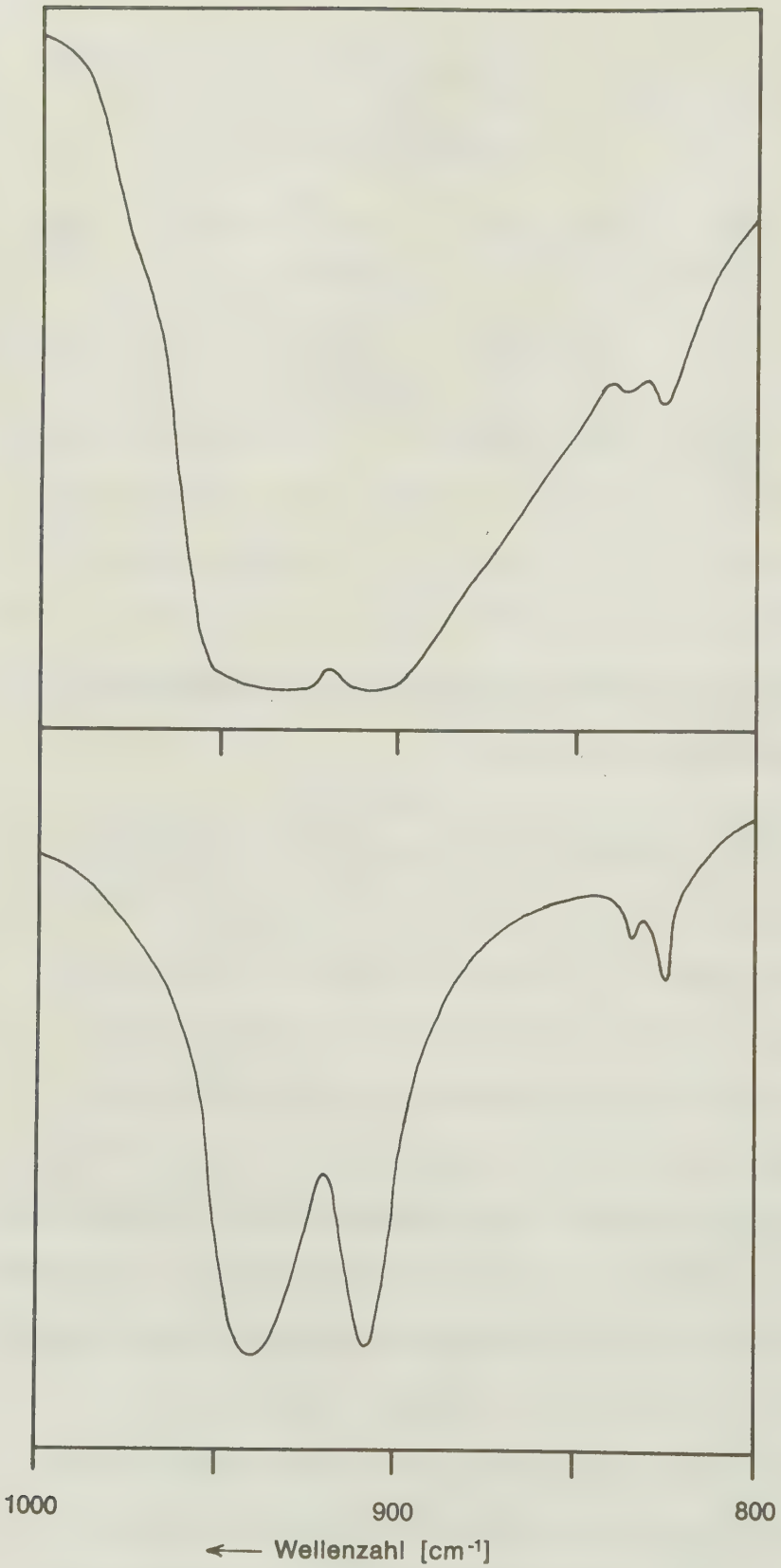


Abbildung 4
Ba CS_3 in Nujol

Abbildung 5
Ba CS_3 in Cs J

werden. Bandenverschiebungen wurden ebenfalls nicht festgestellt. Vergleichsweise wurden IR-Aufnahmen von $BaCS_3$ auch in Nujol angefertigt. Nujol, ein hochviskoses Paraffinöl, verhält sich gegenüber Thiocarbonaten vollkommen inert. Ein Vergleich von IR-Aufnahmen, die in Nujol und mit CsJ als Einbettungsmittel aufgenommen wurden, zeigten hinsichtlich der Bandenlagen keine Unterschiede. Die nach der CsJ-Preßtechnik erhaltenen IR-Aufnahmen wiesen jedoch immer, wahrscheinlich auf Grund einer feinen Verteilung und günstigerer Verhältnisse der Brechungsindices, schärfere Banden auf, als die in Nujol aufgenommenen Infrarotspektren (vergl. Abbildung 4 und 5, Seite 36). Auch für die meisten anderen untersuchten Thiocarbonate erwies sich CsJ als geeignetes Einbettungsmittel. In allen Fällen wurden jedoch auch Aufnahmen in Nujol angefertigt, um durch das Einbettungsmittel evtl. verursachte Effekte ausschließen zu können.

4. Das IR-Spektrum des $BaCS_3$ bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft

Unter Verwendung eines CsJ-Preßlings von 300mg, der 1mg $BaCS_3$ enthielt, wurde die in Abbildung 10 (Seite 39) gezeigte IR-Aufnahme erhalten. Bei dieser Einwaage wurden im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} folgende Bandenmaxima gemessen:

946 cm^{-1} (st.)

911 cm^{-1} (st.)

838 cm^{-1} (schw.)

824 cm^{-1} (schw.)

517 cm^{-1} (m.)

329 cm^{-1} (m.)

320 cm^{-1} (m.)

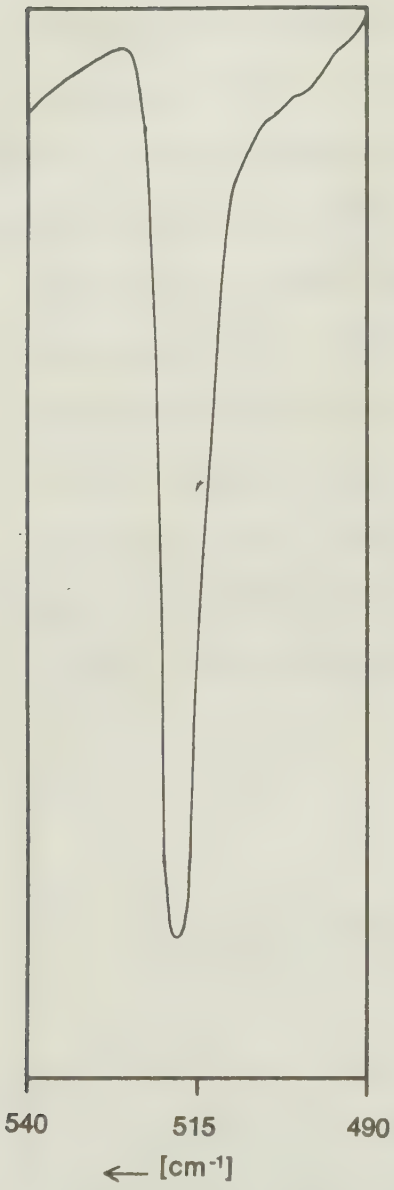


Abbildung 6
Ba $^{13}CS_3$ bei Zimmertemperatur

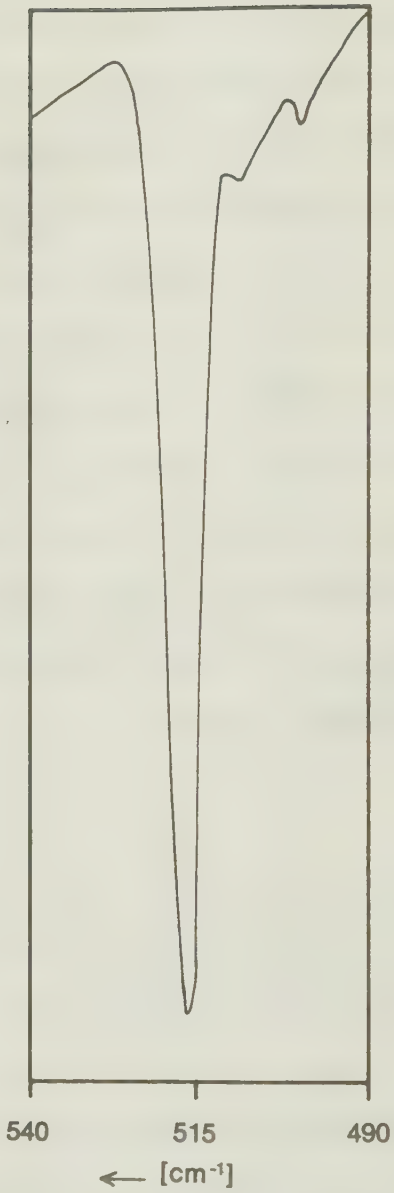


Abbildung 7
Ba $^{13}CS_3$ bei -196^0 C

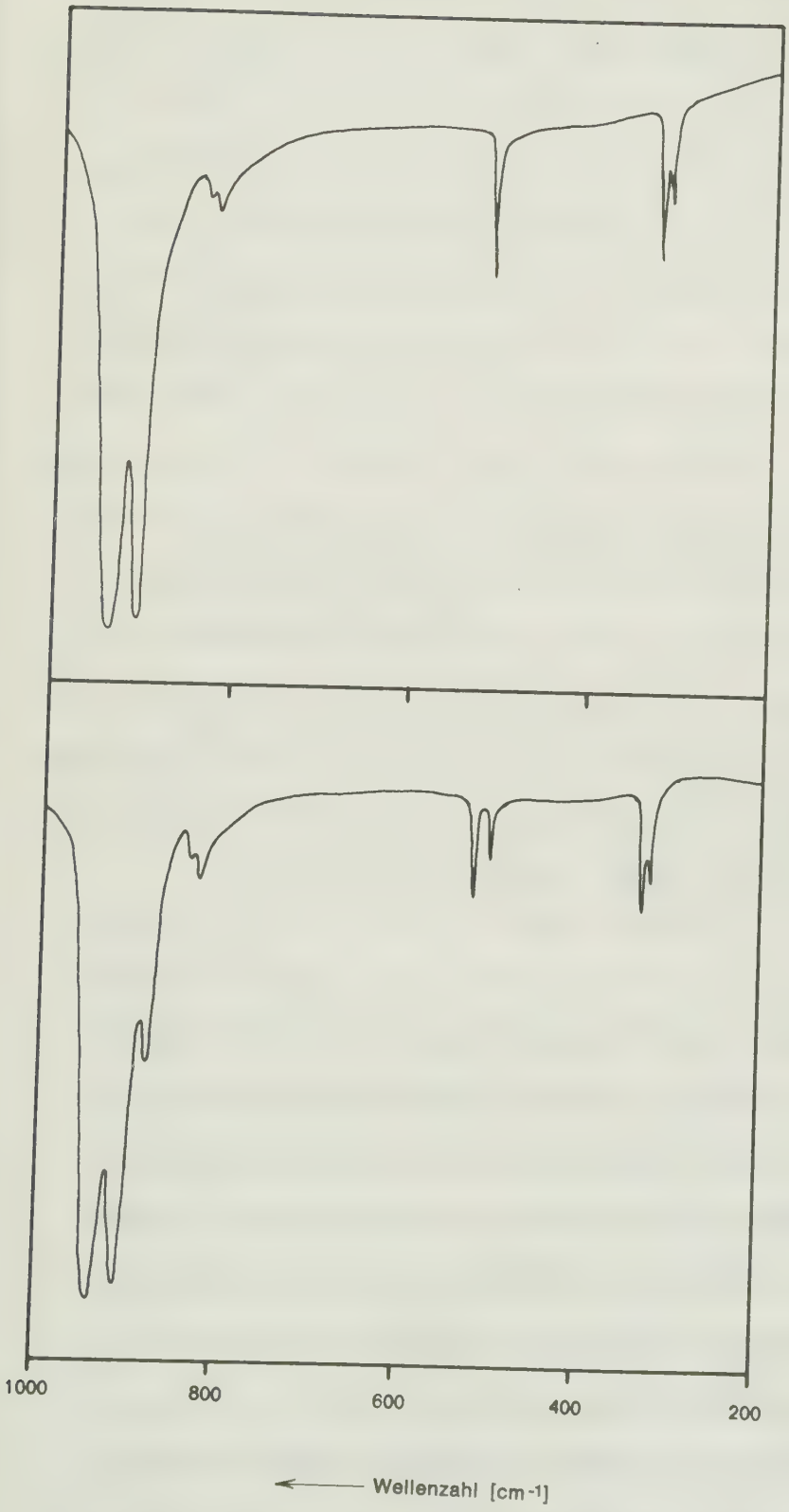


Abbildung 10
Ba $^{13}CS_3$

Abbildung 11
Ba $^{13}CS_3$
(36 % ^{13}C, 64 % ^{12}C)

Wird die Einwaage an $BaCS_3$ wesentlich erhöht (300mg CsJ, 10mg $BaCS_3$), so sind, wie aus Abbildung 6 (Seite 38) hervorgeht, an der langwelligen Flanke der Bande bei 517 cm^{-1} schlecht ausgebildete, breite Schultern zu erkennen. Auch von A. Müller und B. Krebs[46] wurde in diesem Bereich eine sehr schwache Bande beobachtet, die auf Grund der geringen Intensität der ν_1-Schwingung zugeordnet wurde. Die genaue Bandenlage konnte jedoch von Müller und Krebs nicht ermittelt werden. Da bereits früher eine starke Verminderung der Bandenbreite bei tiefen Temperaturen beobachtet worden ist, wurde das IR-Spektrum bei der Temperatur der flüssigen Luft unter besonderer Berücksichtigung des Bereiches zwischen 517 cm^{-1} und 480 cm^{-1} aufgenommen+). Während hierbei die bereits angegebenen Banden keine bemerkenswerte Verschiebung oder Intensitätsänderung erfuhren, hatte sich in dem besonders interessierenden Bereich das Spektrum charakteristisch verändert. Durch eine Verminderung der Bandenbreiten konnte eine ausgeprägte Schwingungsbande bei 508 cm^{-1} sowie eine kleine, aber scharfe Schwingungsbande bei 500 cm^{-1} beobachtet werden (vergl. Abbildung 7, Seite 38).

Die bei tiefer Temperatur gleichbleibende Lage aller anderen Banden deutet zwar auf einen spektroskopischen Tieftemperatureffekt hin, trotzdem war eine Tieftemperaturmodifikation des $BaCS_3$ nicht mit Sicherheit auszuschließen. Eine eindeutige Entscheidung konnte daher nur mit Hilfe einer Tieftemperaturröntgenzelle getroffen werden, die vom Institut für Angewandte Physik der Universität Frankfurt zur Verfügung gestellt wurde[48]. Abbildung 8 und 9 (Seite 32) zeigt zwei mit Cu $K\alpha$-Strahlung aufgenommene Röntgendiagramme. Während die obere Aufnahme bei Zimmertemperatur entstand, zeigt die zweite

+) Beschreibung der Tieftemperaturzelle bei
W. Schnee, Dissertation Ffm. 1970, Seite 29

Abbildung ein Röntgendiagramm, das bei - 196°C und Ölpumpenvakuum der Probenkammer aufgenommen wurde. Der im Röntgendiagramm auftretende breite Reflex wird durch eine Terephtalesterfolie verursacht, welche die Probe beim Anlegen des Vakuums vor dem Herausfallen aus dem Probenrahmen bewahren sollte. Da beide Diagramme hinsichtlich der Reflexlagen und der Intensitäten sich nicht unterscheiden, konnte mit Sicherheit das Auftreten einer Tieftemperaturmodifikation des $BaCS_3$ ausgeschlossen werden.

5. Die Auswirkungen des Kohlenstoffisotops ^{13}C auf die Bandenlagen von $BaCS_3$

Die Wirkung des schweren Kohlenstoffisotops ^{13}C auf die Bandenlagen und Intensitäten des $BaCS_3$ ist aus den Abbildungen 10 bis 17 ersichtlich. Für die IR-Aufnahme des $Ba^{13}CS_3$ (Abbildung 11, Seite 39) wurde ein CsJ-Preßling von 300mg verwendet, der 2mg $Ba^{13}CS_3$ enthielt. Daneben ist ebenso das IR-Spektrum des $Ba^{13}CS_3$ bei höheren Einwaagen untersucht worden (300mg CsJ, 6mg $Ba^{13}CS_3$). Abbildung 12 (Seite 42) zeigt eine solche Aufnahme im Bereich von 480 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}. Die Schwingungsbanden des Bariumthiocarbonats mit ^{13}C wurden auch bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht. Abbildung 13 (Seite42) zeigt das IR-Spektrum des $Ba^{13}CS_3$ bei - 196°C zwischen 480 cm^{-1} und 540 cm^{-1} bei einer Einwaage von 6mg $Ba^{13}CS_3$. Bei einer Einwaage von 2mg $Ba^{13}CS_3$ und einer Temperatur von -196°C ergab sich das in Abbildung 17 (Seite 43) gezeigte IR-Spektrum im Bereich von 850 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1}. Wie aus den Abbildungen 12 und 13 (Seite 42) sowie 16 und 17 (Seite 43) hervorgeht, sind auch am $Ba^{13}CS_3$ bei tiefer

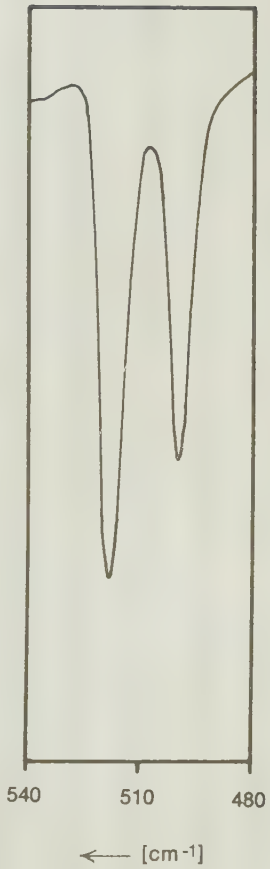


Abbildung 12
$Ba^{13}CS_3$ (36% ^{13}C, 64% ^{12}C)
bei Zimmertemperatur

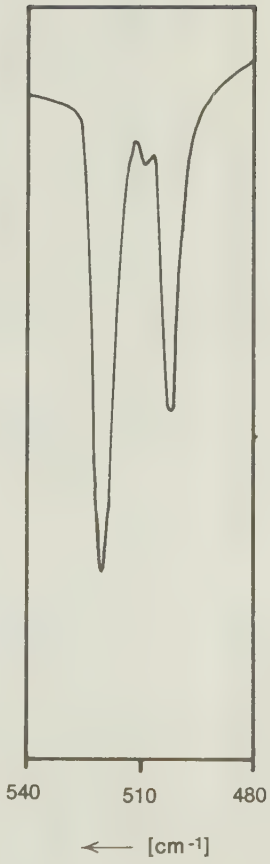


Abbildung 13
$Ba^{13}CS_3$ (36% ^{13}C, 64% ^{12}C)
bei -196° C

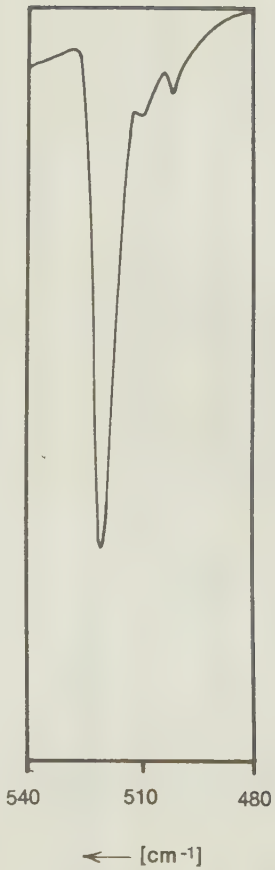


Abbildung 14
$Ba^{12}CS_3$
bei -196° C

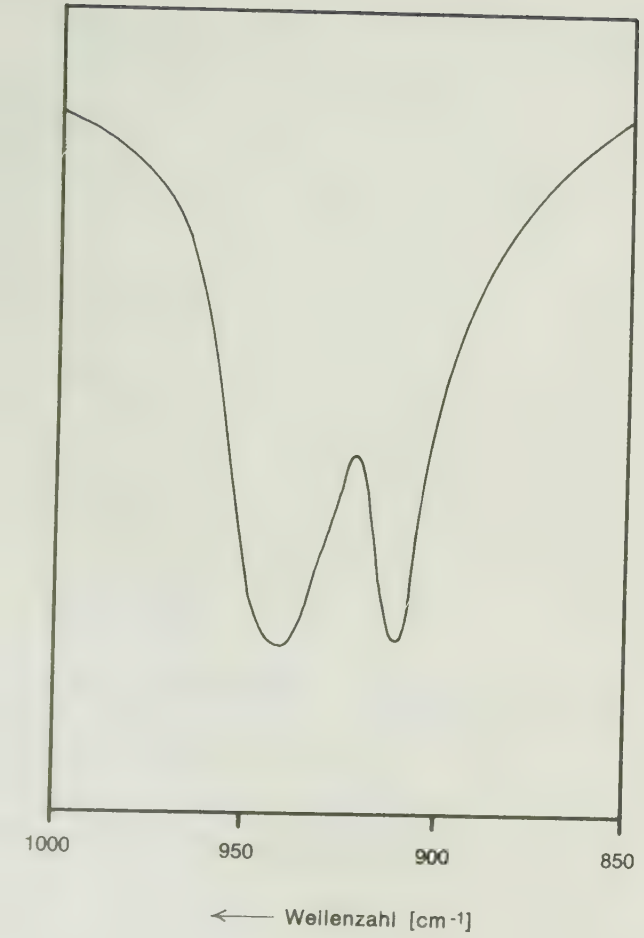


Abbildung 15
$Ba^{13}CS_3$
bei Zimmertemperatur

Abbildung 16
$Ba^{13}CS_3$ (36% ^{13}C, 64% ^{12}C)
bei Zimmertemperatur

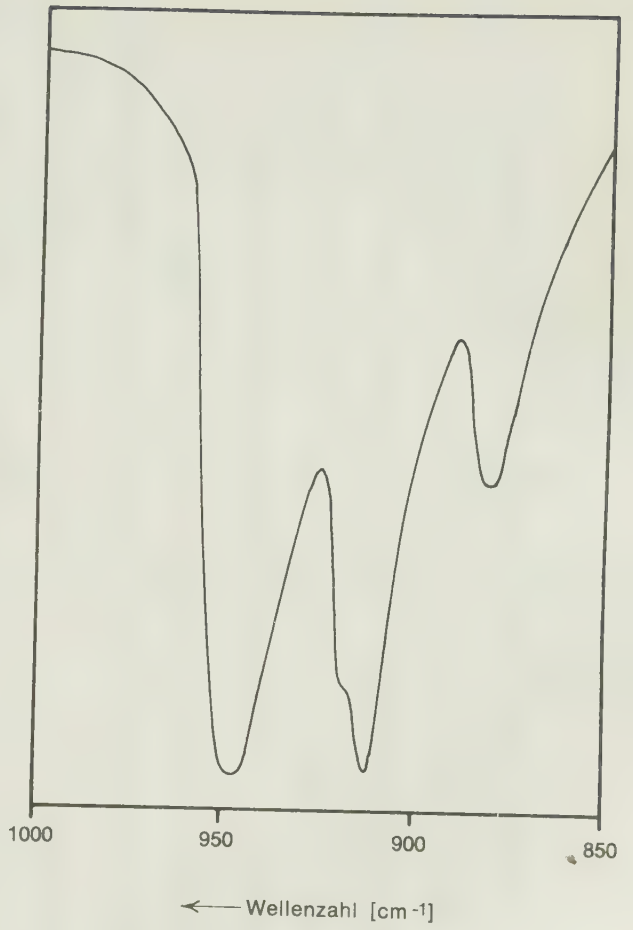


Abbildung 17
$Ba^{13}CS_3$ (36% ^{13}C, 64% ^{12}C)
bei $-196^{\circ}C$

Temperatur charakteristische Veränderungen des IR-Spektrums zu beobachten. So tritt wie bei der Tieftemperaturmessung am $Ba^{12}CS_3$ eine schwache Bande bei 508 cm^{-1} auf. Daneben wird beim Vergleich der Abbildungen 16 und 17 eine schwach ausgeprägte Schulter bei 914 cm^{-1} sichtbar. Andere Veränderungen des IR-Spektrums von $Ba^{13}CS_3$ bei tiefer Temperatur konnten nicht festgestellt werden. Da eine Tieftemperaturmodifikation des $BaCS_3$ ausgeschlossen werden konnte, handelt es sich in beiden Fällen um einen spektroskopischen Tieftemperatureffekt. Gegenüber dem IR-Spektrum des $Ba^{12}CS_3$ sind neben dieser Schulter bei 914 cm^{-1} weitere wesentliche Veränderungen bemerkenswert. Der Vergleich von Abbildung 13 und 14 (Seite 42) zeigt, daß die Bande bei 500 cm^{-1} außerordentlich intensiv geworden ist. Eine weitere starke Bande tritt bei 880 cm^{-1} auf (vergl. Abb. 15 und 16, Seite 43). Alle anderen Banden wurden in ihrer Lage und Intensität jedoch nicht verändert.

Eine Zusammenstellung der eigenen IR-Untersuchungen am $BaCS_3$ mit ^{12}C und ^{13}C sowie die von anderen Autoren publizierten Bandenlagen und Intensitäten zeigt Tabelle 8:

Tabelle 8

Die Bandenlagen des $Ba^{12}CS_3$ und $Ba^{13}CS_3$ und deren Intensitäten

Autoren	Bandenlagen cm^{-1}																	
Duval, Duval Lecomte 42)	1472 (st.)		921 (st.)						817 (st.)	711 (schw.)	677 (schw.)	655 (schw.)						
Krebs, Gattow Müller 43)		942 (st.)		912 (st.)			824 (schw.)						516 (m.)				324 (m.)	317 (m.)
Seidel 1)		943 (st.)		912 (st.)		835 (schw.)	826 (schw.)						518 (m.)				330 (m.)	312 (m.)
Philippot u. Maurin 34) +)		951		905												501	339	
eigene Messungen am $Ba^{12}CS_3$		946 (st.)		911 (st.)		838 (schw.)	824 (schw.)						517 (m.)	508 ++) (sschw.)	500 ++) (sschw.)		329 (m.)	320 (m.)
eigene Messungen am $Ba^{13}CS_3$ (36% ^{13}C, 64% ^{12}C)		946 (st.)	914 (m.) ++)	911 (st.)	880 (m.)	838 (schw.)	824 (schw.)						517 (m.)	508 ++) (sschw.)	500 (m.)		329 (m.)	320 (m.)

+) Philippot u. Maurin geben keine Intensitäten an
++) bei -196°C gemessen

Wie aus dieser Tabelle zu entnehmen ist, konnten weder durch eigene Messungen noch durch die Messungen anderer Autoren die von Duval, Duval und Lecomte angegebenen Bandenlagen des $BaCS_3$ bestätigt werden. Offenbar verfügten Duval, Duval und Lecomte über keine reinen bzw. definierten Substanzen. Die auf Grund dieser Messungen angegebene vorläufige Bandenzuordnung im Landolt - Börnstein - Tabellenwerk von 1955 ist daher mit Sicherheit falsch. Über Lage und Intensität einiger durch eigene Messungen ermittelter Banden besteht jedoch weitgehende Übereinstimmung mit anderen Autoren. So wurden die starken Bandenmaxima bei 946 cm^{-1} und 911 cm^{-1} außer von Duval, Duval und Lecomte auch von allen anderen Autoren beobachtet. Beim Vergleich zeigen sich nur geringe Unterschiede in der Bandenlage, die zum Teil durch die Breite dieser Banden bedingt sind. Auch die Bande bei 838 cm^{-1} wurde von H. Seidel beobachtet. Seidel und Krebs, Gattow, Müller beobachteten auch die Schwingungsbanden bei 824 cm^{-1} und 517 cm^{-1} sowie im Bereich zwischen 312 cm^{-1} und 330 cm^{-1} zwei mittelstarke Banden, während Philippot und Maurin jedoch nur ein Bandenmaximum angeben. Bisher nicht angegeben wurden die auf Grund eigener Messungen bei -196°C beobachteten sehr schwachen Banden bei 508 cm^{-1} und 500 cm^{-1}. Die von Philippot und Maurin bei 501 cm^{-1} gemessene Bande entspricht wahrscheinlich der auf Grund eigener Messungen ermittelten Bande bei 517 cm^{-1}. Das IR-Spektrum des Bariumthiocarbonats mit ^{13}C wurde bisher noch nicht untersucht. Die eigenen Meßwerte der IR-Messungen am $Ba^{13}CS_3$ sind ebenfalls in Tabelle 8 aufgeführt.

6. Deutung der IR-Messungen am Bariumthiocarbonat mit ^{12}C und ^{13}C

Auf Grund der infrarotspektroskopischen Untersuchungen am Bariumthiocarbonat mit ^{12}C und ^{13}C soll zunächst versucht werden eine eindeutige Bandenzuordnung zu treffen. Wie aus der Korrelationstafel (Seite 19) ersichtlich ist, sind, sofern die site-Symmetrie D_{3h} vorliegt, die Fundamentalschwingungen ν_2, ν_3 und ν_4 erlaubt. Im allgemeinen tritt eine erst durch die Auswahlregeln der site-Symmetrie aktiv werdende Schwingung mit geringerer Intensität im Spektrum auf, als eine Schwingung, die bereits bei der Symmetrie des freien Ions erlaubt ist. Aus diesem Grunde ist es sinnvoll die stärksten Banden den drei Fundamentalschwingungen ν_2, ν_3 und ν_4 zuzuordnen, wobei ν_3 und ν_4 aufspalten können. Tatsächlich treten im IR-Spektrum des Ba $^{12}CS_3$ mehrere starke bis mittelstarke Banden auf, von welchen zwei aufgespalten sind. Die mittelstarke Bande bei 517 cm^{-1} ist nicht aufgespalten und kann der out-of-plane-Schwingung zugeordnet werden. Wegen der starken Beteiligung des Kohlenstoffs an der ν_2-Schwingung ist im Falle einer ^{13}C-Substitution eine Bandenverschiebung nach niedrigerer Frequenz zu erwarten. Das IR-Spektrum des $BaCS_3$ mit ^{13}C zeigt eine starke Intensitätszunahme der Bande bei 500 cm^{-1}. Dieser Befund bestätigt die Zuordnung der Bande bei 517 cm^{-1} als ν_2-Schwingung. Da das natürliche Isotopengemisch des Kohlenstoffs neben 99% ^{12}C das Kohlenstoffisotop ^{13}C zu etwa 1% enthält, muß außerdem die im IR-Spektrum des unsubstituierten $BaCS_3$ bei -196°C beobachtete sehr schwache Bande der $\nu_2(^{13}C)$ zukommen. Während H. Siebert[49)] auf Grund der geringen Konzentration des ^{13}C-Isotopes die Möglichkeit ^{13}C-Banden in IR-Spektren zu beobachten ausschließt, konnten Decius[13)14)] und Sterzel[20)21)] die $\nu_2(^{13}C)$ auch bei Carbonaten im Spektrum nachweisen.

Bei den Bandenmaxima 946 cm^{-1} und 911 cm^{-1} sowie 329 cm^{-1} und 320 cm^{-1} handelt es sich offenbar um zwei aufgespaltene Banden, wobei in Analogie zum Carbonatspektrum die Banden mit höherer Frequenz (946 cm^{-1}, 911 cm^{-1}) der ν_3-Schwingung, die Bande mit niedrigerer Frequenz (329 cm^{-1} und 320 cm^{-1}) der ν_4-Schwingung zugeordnet werden soll. Die mit ^{13}C substituierte Substanz zeigt dann jedoch nur eine Verschiebung der ν_3 von 946 cm^{-1} nach 914 cm^{-1} bzw. von 911 cm^{-1} nach 880 cm^{-1}, obwohl auch eine Verschiebung der ν_4 möglich ist. Dieser Sachverhalt kann als Beweis für die Richtigkeit der Bandenzuordnung gewertet werden, da auch bei Carbonaten die ν_4-Schwingungsbanden keine Veränderung zeigen. Als Grund wurde bereits von Sterzel und Chorinsky[20] angegeben, daß der Kohlenstoff zwar an der Bewegung der ν_4-Schwingung teilnimmt, jedoch seine Amplitude sehr gering ist. Eine meßbare Frequenzverschiebung ist dann nicht zu beobachten.

Da die ν_1-Schwingung erst bei Erniedrigung der Molekül-Symmetrie D_{3h} aktiv wird, muß angenommen werden, daß die entsprechende Bande nur mit geringer Intensität auftreten kann. Daher ist es sinnvoll die bei -196°C ermittelte sehr schwache Bande bei 508 cm^{-1} der ν_1-Schwingung zuzuordnen. Da der Kohlenstoff an dieser Schwingung nicht beteiligt ist, konnte im IR-Spektrum des $Ba^{13}CS_3$ keine isotope ν_1-Schwingungsbande beobachtet werden. Dieser Sachverhalt ist als Beweis für die Richtigkeit dieser Bandenzuordnung anzusehen. Während Krebs, Müller und Gattow[45] auf Grund einer Frequenzabschätzung für die Lage der ν_1-Schwingung 532 cm^{-1} angeben, konnte von Müller und Stockburger[50] die Lage der schwachen ν_1-Bande nicht im Infraroten ermittelt werden. Das Ramanspektrum des $BaCS_3$ zeigte jedoch eine starke Bande bei 510 cm^{-1},

die der totalsymmetrischen Valenzschwingung zugeordnet worden war. Die eigenen Untersuchungsergebnisse werden durch das Auftreten dieser Bande im Ramanspektrum bestätigt.

Die schwache, aufgespaltene Bande mit den Maxima bei 838 cm^{-1} und 824 cm^{-1} zeigt durch die Substitution mit ^{13}C keine Veränderung. Da außerdem die Summe der Bandenlagen von ν_1 und ν_4 nach der in dieser Arbeit vorgenommenen Zuordnung sehr gut mit diesen Werten übereinstimmt (508 cm^{-1} + 329 cm^{-1} = 837 cm^{-1}, 508 cm^{-1} + 320 cm^{-1} = 828 cm^{-1}) kann die Schwingungsbande bei 838 cm^{-1} und 824 cm^{-1} der Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_4$ zugeordnet werden. Beim $BaCS_3$ ist die ν_1 und ν_2-Schwingung zufällig fast entartet. Eine eindeutige Zuordnung dieser Kombinationsbande konnte daher nur durch eine geeignete Isotopensubstitution getroffen werden. Auf Grund gruppentheoretischer Überlegungen war es ebenfalls nicht möglich eine Entscheidung bezüglich der möglichen Kombinationsbanden $\nu_1 + \nu_4$ und $\nu_2 + \nu_4$ zu treffen. Im Falle der von H. Seidel ebenfalls in Erwägung gezogenen Kombinationsbande $\nu_2 + \nu_4$ hätte eine Bandenverschiebung durch Isotope entsprechend der ν_2-Verschiebung beobachtet werden müssen. Wie Sterzel und Schnee[51)52)] durch die ^{14}C-Substitution zeigen konnten, tritt auch bei Carbonaten die Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_4$ mit relativ großer Intensität auf. Eine Kombinationsbande $\nu_2 + \nu_4$ konnte bei Carbonaten nicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassend können die Schwingungsbanden des $BaCS_3$ wie folgt zugeordnet werden:

ν_1	———	508 cm^{-1}	(s.schw.) +)
ν_2 (^{12}C)	———	517 cm^{-1}	(m.)
ν_2 (^{13}C)	———	500 cm^{-1}	(s.schw.) ++) +)
ν_{3a}	———	946 cm^{-1}	(st.)
ν_{3b}	———	911 cm^{-1}	(st.)
ν_{4a}	———	329 cm^{-1}	(m.)
ν_{4b}	———	320 cm^{-1}	(m.)
$\nu_1 + \nu_{4a}$	———	838 cm^{-1}	(schw.)
$\nu_1 + \nu_{4b}$	———	824 cm^{-1}	(schw.)

Diese Bandenzuordnung stimmt bezüglich der Fundamentalschwingungen ν_2, ν_3 und ν_4 mit der von H. Seidel durch Vergleich der Spektren von $BaCS_3$ und BCl_3 gemachten Zuordnung überein. Bezüglich der möglichen Kombinationsbanden $\nu_1 + \nu_4$ und $\nu_2 + \nu_4$ konnte erstmals in dieser Arbeit eine Entscheidung getroffen werden. Die ν_1-Schwingungsbande sowie die $\nu_2(^{13}C)$-Schwingungsbande wurden ebenfalls in dieser Arbeit erstmals nachgewiesen.

Auf Grund dieser Ergebnisse lassen sich Aussagen über die site-Symmetrie des $BaCS_3$ machen. Wie aus der Korrelationstafel für die Punktgruppe D_{3h} zu entnehmen ist, kann die ν_1-Schwingungsbande im Falle der Lagegruppen C_3, C_{2v}, C_2 und C_s auftreten. Zusätzlich zeigen ν_3 und ν_4 eine deutliche Aufspaltung. Da diese Aufspaltung nur

+) bei -196°C gemessen
++) Das Kohlenstoffisotop ^{13}C ist im natürlichen Isotopengemisch zu ~1% enthalten.

durch den Verlust der dreizähligen Achse erfolgen kann, kommt dem $BaCS_3$ die site-Symmetrie C_{2v}, C_2 oder C_s zu. Sowohl von Krebs, Gattow und Müller wie auch von H. Seidel ist die aufgespaltene ν_3-Bande richtig zugeordnet worden. Daher wurde von diesen Autoren ebenfalls die site-Symmetrie C_{2v}, C_2 oder C_s in Betracht gezogen. Diese möglichen Lagesymmetrien sind alleine zwar eine notwendige, jedoch keine hinreichende Bedingung für die Aufspaltung einer entarteten Schwingung. Notwendige und hinreichende Bedingung für die Aufhebung der Entartung bei Thiocarbonaten sind C_{2v}-, C_2- oder C_s-Lagesymmetrien sowie ein Kristallfeld geeigneter Stärke, das beim $BaCS_3$ offensichtlich vorliegt.

7. Die Anwendung der Produktregel von Teller und Redlich auf das ^{13}C-substituierte Bariumthiocarbonat

Als isotope Banden treten im IR-Spektrum des $Ba^{13}CS_3$, das auf Grund infrarotspektroskopischer Extinktionsmessungen an der $\nu_2(^{13}C)$ und $\nu_2(^{12}C)$ 36% ^{13}C neben 64% ^{12}C enthielt, die $\nu_{3a}(^{13}C)$ sowie $\nu_{3b}(^{13}C)$ und die $\nu_2(^{13}C)$ auf. Man erhält für den Quotienten

$$\frac{\nu_2(^{13}C)}{\nu_2(^{12}C)} = \frac{500}{517} = 0{,}967$$

Das nach Teller und Redlich berechnete Frequenzverhältnis für die $\nu_2(^{12}C)$ und $\nu_2(^{13}C)$ beträgt 0,965. Die Abweichung von diesem berechneten Wert beträgt somit nur 0,21% .

Bei den beiden Schwingungen der Rasse E', ν_3 und ν_4, kommt die gesamte Frequenzverschiebung der ν_3-Schwingung zugute. Da $\nu_4(^{12}C) = \nu_4(^{13}C)$ ist, erhält man für die Quotienten

$$\frac{\nu_{3a}(^{13}C) \cdot \nu_4(^{13}C)}{\nu_{3a}(^{12}C) \cdot \nu_4(^{12}C)} = \frac{914}{946} = 0{,}966$$

$$\frac{\nu_{3b}(^{13}C) \cdot \nu_4(^{13}C)}{\nu_{3b}(^{12}C) \cdot \nu_4(^{12}C)} = \frac{880}{911} = 0{,}966$$

Die Abweichung von dem berechneten Frequenzverhältnis beträgt für beide Quotienten 0,14%.

Auf Grund der guten Übereinstimmung berechneter und der aus Messungen sich ergebenden Frequenzverhältnisse, kann eine Schwingungskopplung der ν_2 und ν_3 ausgeschlossen werden. Für die Lage dieser Banden im IR-Spektrum sind somit alleine Kristallfeldeffekte verantwortlich. Dieses Ergebnis ist besonders bemerkenswert, da praktisch bei allen unter dem Aspekt der intermolekularen Wechselwirkungen bisher untersuchten Kristalle die Kopplung wenigstens einer Schwingung nachgewiesen werden konnte. Bei allen bereits untersuchten Carbonaten wurden Kopplungswechselwirkungen bei der ν_3-Schwingung festgestellt. Die sich aus diesem Sachverhalt ergebenden Konsequenzen für die Struktur des $BaCS_3$ werdenan späterer Stelle diskutiert.

IX Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Thallium(I)-thiocarbonat mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C

1. Die Präparation von Thallium(I)-thiocarbonat im Mikromaßstab

Während M. Picon[53)54)] Tl_2CS_3 in amorpher Form durch Behandlung von Tl_2S mit Schwefelkohlenstoff erhalten hatte, stellten Johri, Kaushik und Singh[40)] sowie Krebs, Müller und Gattow[45)] Thallium(I)-thiocarbonat durch Umsetzung von K_2CS_3 bzw. Na_2CS_3 mit Thallium(I)-nitrat in wässriger Lösung dar. Das zuletzt genannte Verfahren wurde bei der eigenen Präparation von Tl_2CS_3 im Mikromaßstab angewendet. Dazu wurden Lösungen von $TlNO_3$ und Na_2CS_3 beliebiger Konzentration tropfenweise zusammengegeben. Der intensiv dunkelrot gefärbte, feinkristalline Niederschlag wurde mit Wasser und Äthanol gewaschen und über P_2O_5 im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Wie das Bariumthiocarbonat ist Tl_2CS_3 unter diesen Bedingungen praktisch unbegrenzt haltbar. Das mit Cr K_α-Strahlung aufgenommene Röntgendiagramm des so präparierten Thallium(I)-thiocarbonats ist auf Seite 54 (Abbildung 18) abgebildet. In Tabelle 9 sind die bisher noch nicht publizierten Reflexlagen, d-Werte und Reflexintensitäten angegeben. Hierbei bezeichnet I die linearen Intensitäten, normiert nach dem stärksten Reflex, wobei jeweils der linear interpolierte Untergrund abgezogen wurde.

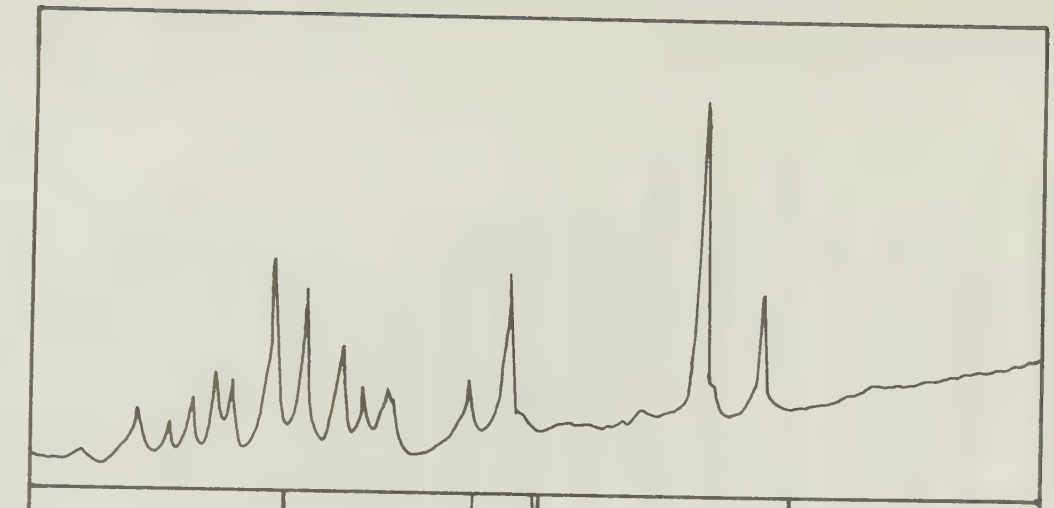


Abbildung 18
Tl_2CS_3, aufgenommen mit Cr K_α-Strahlung

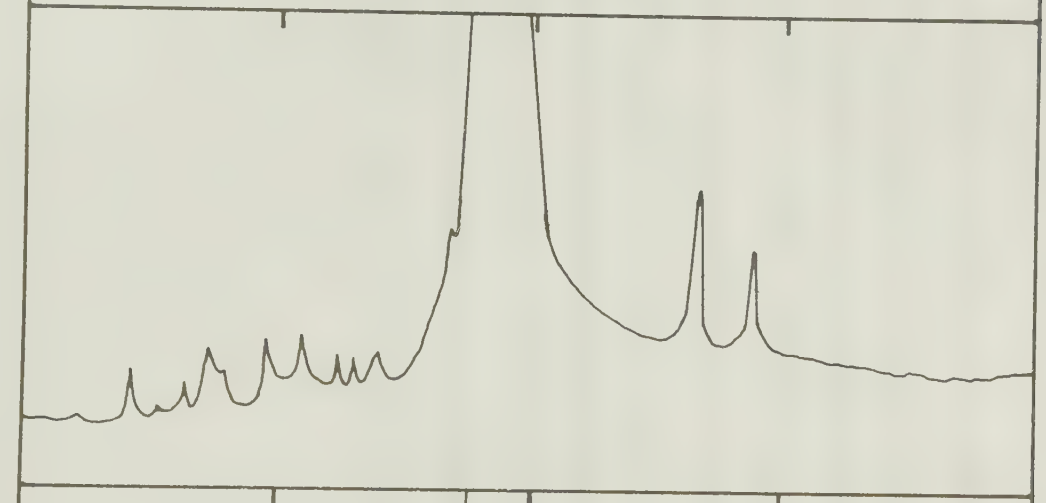


Abbildung 24
Tl_2CS_3, aufgenommen in Tieftemperaturröntgenzelle bei Zimmertemperatur

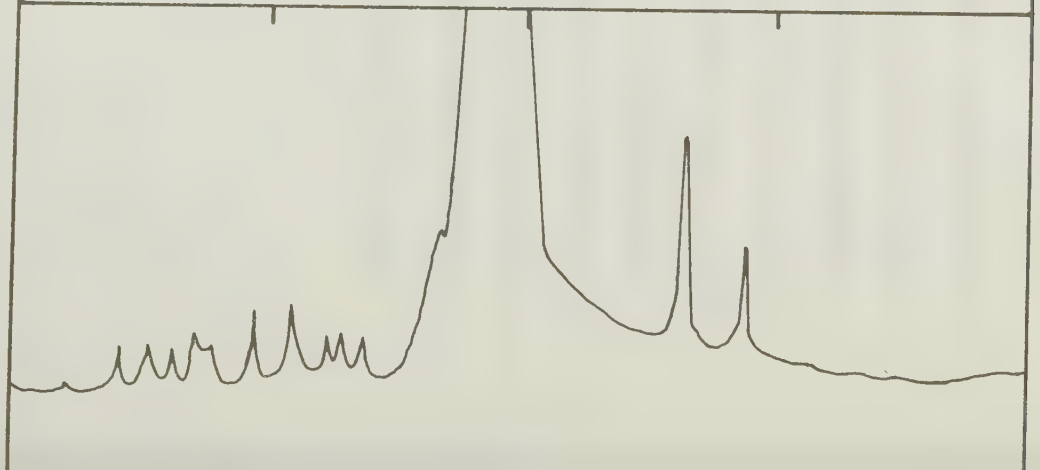


Abbildung 25
Tl_2CS_3, aufgenommen in Tieftemperaturröntgenzelle bei -196° C

Tabelle 9

2ϑ(Cr K_α)	I	d-Werte
30,9	40	4,30
33,4	100	3,98
36,1	20	3,70
37,3	15	3,58
41,0	50	3,27
42,6	20	3,15
45,9	10	2,94
46,8	20	2,88
47,7	40	2,83
49,0	50	2,76
50,2	65	2,70
52,0	20	2,61
52,6	20	2,58
53,7	15	2,54
54,3	10	2,51
55,7	30	2,45
64,3	15	2,15

2. Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Thallium(I)-thiocarbonat

Tl_2CS_3 wurde bisher lediglich von Krebs, Müller und Gattow[45] infrarotspektroskopisch untersucht. Hierbei wurden die an KBr-Preßlingen gemessenen Bandenlagen wie folgt zugeordnet:

900 cm^{-1} (st.) ——— ν_{3a}

890 cm^{-1} (schw.) ——— ν_{3b}

800 cm^{-1} (schw.) ——— $\nu_2 + \nu_4$

520 cm^{-1} (s.schw.) ——— ν_1

495 cm^{-1} (m.) ——— ν_2

312 cm^{-1} (m.) ——— ν_4

Bei den eigenen Untersuchungen am Tl_2CS_3 wurde als Einbettungsmittel CsJ verwendet. Daneben wurden auch IR-Aufnahmen von Nujolverreibungen hergestellt, wobei keinerlei Unterschiede bezüglich der Bandenlagen und Intensitäten beobachtet werden konnten. Bei Zimmertemperatur entstand die in Abbildung 19 (Seite 57) gezeigte Aufnahme des Tl_2CS_3. Folgende Bandenlagen wurden ermittelt:

890 cm^{-1} (st.)

809 cm^{-1} (schw.)

493 cm^{-1} (m.)

312 cm^{-1} (m.)

Wie beim $BaCS_3$ erfolgten auch im IR-Spektrum des Tl_2CS_3 charakteristische Veränderungen bei der Temperatur der flüssigen Luft. Ein Vergleich von Abbildung 20 und 21 (Seite 58) zeigt, daß an der kurzwelligen Seite der bei 809 cm^{-1} auftretenden schwachen Bande eine Schulter erkennbar wird, deren Lage mit 812 cm^{-1} angegeben werden kann. Ebenso konnte an der langwelligen Flanke der Bande bei 493 cm^{-1} eine sehr schwache Schwingungsbande beobachtet werden (Abbildung 22 und 23, Seite 58). Diese Bande liegt bei 476 cm^{-1}. Andere Veränderungen zeigte das IR-Spektrum des Tl_2CS_3 bei tiefer Temperatur nicht. Wie der Vergleich der bei Zimmertemperatur und bei -196°C mit Cr $K\alpha$-Strahlung aufgenommenen

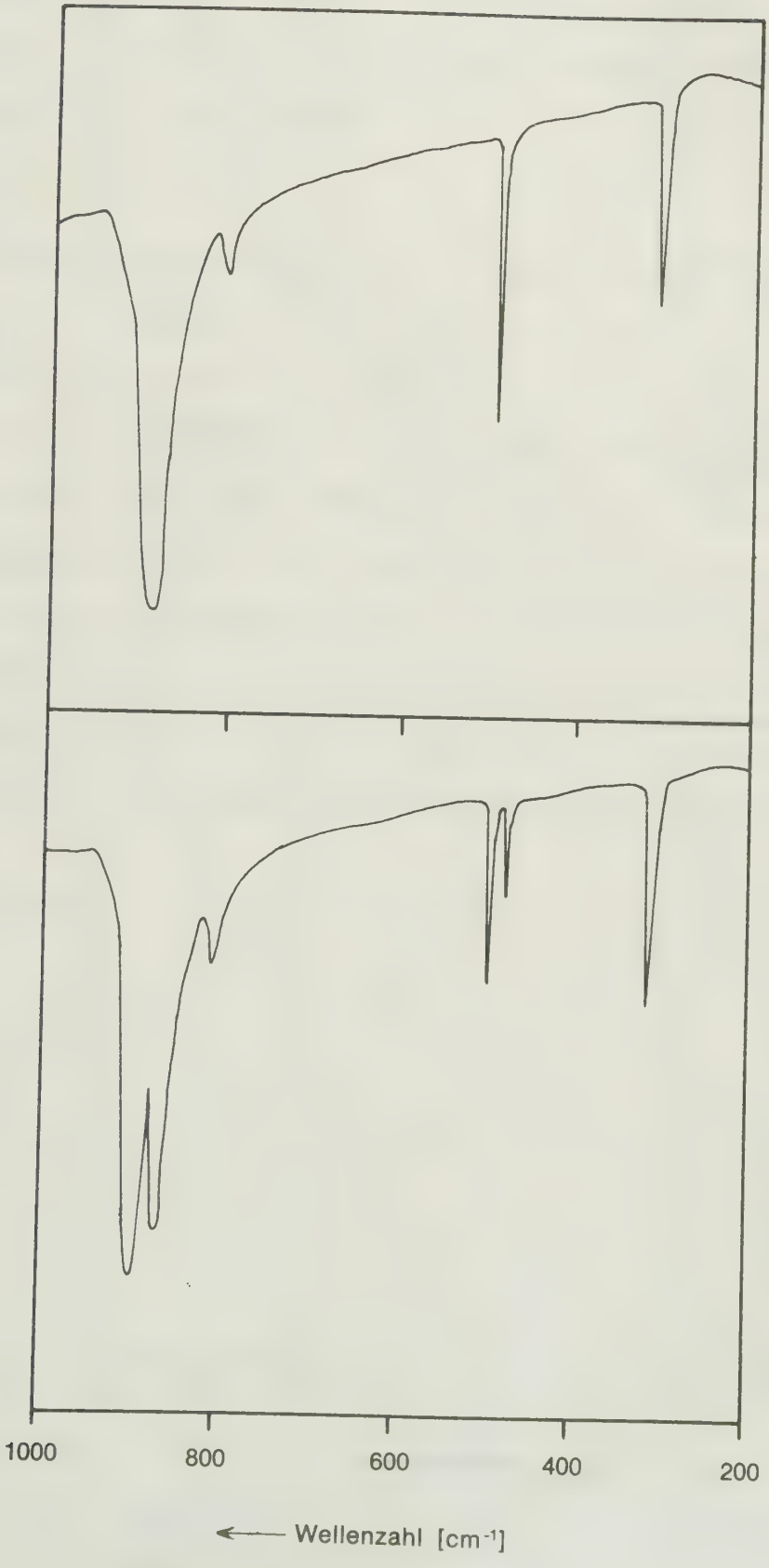


Abbildung 19
$Tl_2{}^{12}CS_3$

Abbildung 26
$Tl_2{}^{13}CS_3$
(30 % ^{13}C, 70 % ^{12}C)

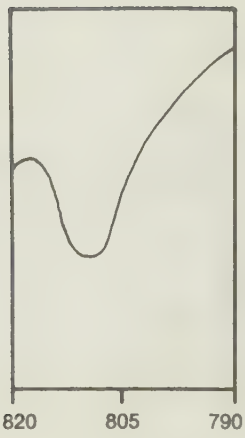


Abbildung 20
$Tl_2{}^{12}CS_3$
bei Zimmertemperatur

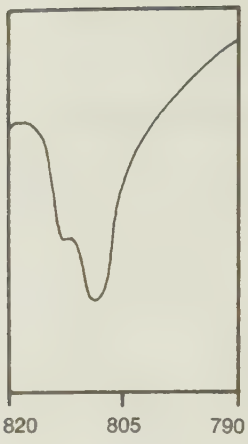


Abbildung 21
$Tl_2{}^{13}CS_3$
bei – 196° C

← Wellenzahl [cm^{-1}]

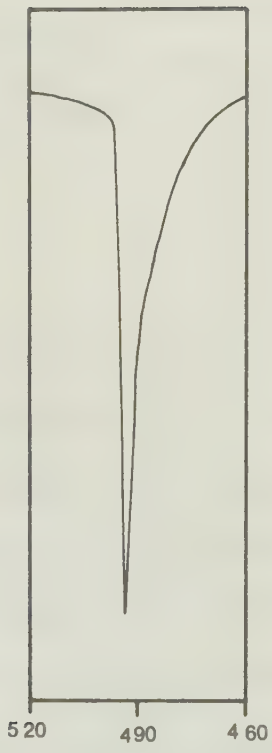
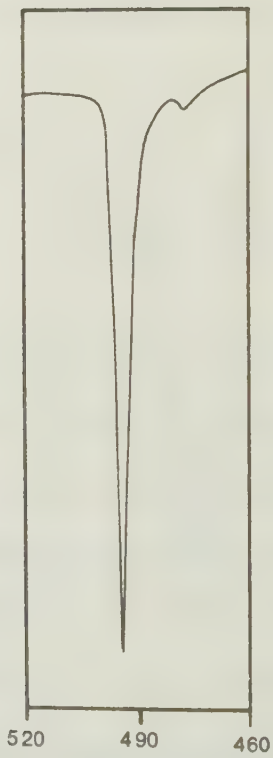


Abbildung 22
$Tl_2{}^{13}CS_3$
bei Zimmertemperatur



← Wellenzahl [cm^{-1}]

Abbildung 23
$Tl_2{}^{13}CS_3$
bei – 196° C

Röntgendiagramme (Abbildung 24 und 25, Seite 54) zeigt, tritt bei der Temperatur der flüssigen Luft keine neue Modifikation des Tl_2CS_3 auf. Die beschriebenen Veränderungen sind daher als spektroskopische Temperatureffekte anzusehen.

Thallium(I)-thiocarbonat mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C ist bisher noch nicht untersucht worden. Wie aus Abbildung 26 (Seite 57) ersichtlich ist, weist das $Tl_2{}^{13}CS_3$, das auf Grund infrarotspektroskopischer Extinktionsmessungen neben 70% ^{12}C, das Kohlenstoffisotop ^{13}C zu 30% enthielt, eine starke ^{13}C-Bande bei 860 cm^{-1} auf. Außerdem nahm die Intensität der bei -196°C beobachteten sehr schwachen Bande bei 476 cm^{-1} stark zu. Weitere Veränderungen des IR-Spektrums konnten weder bei Zimmertemperatur noch bei -196°C beobachtet werden. Die von Krebs, Müller und Gattow angegebenen sowie die auf Grund eigener Messungen ermittelten Bandenlagen sind in Tabelle 10 gegenübergestellt.

Tabelle 10

Bandenlage $\left[cm^{-1}\right]$

Krebs, Müller Gattow[45]	900 (st.)	890 (schw.)			800 (schw.)	520 (s.schw.)	495 (m.)		312 (m.)
eigene Messungen am $Tl_2{}^{12}CS_3$		890 (st.)		812 +) Schulter	809 (schw.)		493 (m.)	476 +) (s.schw.)	312 (m.)
eigene Messungen am $Tl_2{}^{13}CS_3$, 30% ^{13}C, 70% ^{12}C		890 (st.)	860 (st.)	812 +) Schulter	809 (schw.)		493 (m.)	476 (m.)	312 (m.)

+) Lage bei $-196^{o}C$ ermittelt

3. Deutung der IR-Messungen am Thallium(I)-thiocarbonat mit ^{12}C und ^{13}C

Auf Grund der Intensitätsverhältnisse, Bandenlagen und Isotopenverschiebungen können die Schwingungsbanden des Tl_2CS_3 analog dem $BaCS_3$ zugeordnet werden:

ν_1 —— 497 cm^{-1} +)
$\nu_2(^{12}C)$ —— 493 cm^{-1}(m.)
$\nu_2(^{13}C)$ —— 476 cm^{-1}(s.schw.)++)
ν_3 —— 890 cm^{-1}(st.)
ν_4 —— 312 cm^{-1}(m.)
$\nu_1 + \nu_{4a}$ —— 809 cm^{-1}(schw.)
$\nu_1 + \nu_{4b}$ —— 812 cm^{-1}(schw.)++)
($\nu_3(^{13}C)$ —— 860 cm^{-1}(st.)+++))

Diese Bandenzuordnung wird durch die beim $Tl_2{}^{13}CS_3$ auftretenden Bandenverschiebungen bestätigt. Während eine Verschiebung der ν_2 und ν_3 beobachtet wurde, veränderte sich die Lage der Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_4$ nicht. Eine Bandenverschiebung der ν_4 konnte ebenfalls nicht beobachtet werden, wobei wie beim $BaCS_3$ eine zu geringe Schwingungsamplitude des Kohlenstoffs bei der ν_4-Schwingung als Ursache angesehen werden kann.

Die hier vorgenommene Bandenzuordnung unterscheidet sich in wensentlichen Punkten von der Zuordnung nach Krebs, Gattow und Müller.

+) berechnet aus der Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_4$
++) bei -196°C gemessen
+++) nur am $Tl_2{}^{13}CS_3$ gemessen

Auf Grund der eigenen Untersuchungen kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei der schwachen Bande bei 809 cm^{-1} bzw. 812 cm^{-1} um die Kombinationsbande $\nu_2 + \nu_4$ handelt. Im Falle dieser Kombinationsbande hätte eine der ν_2-Verschiebung analoge Verschiebung der Kombinationsbande beobachtet werden müssen. Auf Grund der Tatsache, daß die Kombinationsbande $\nu_2 + \nu_4$ beim freien Thiocarbonation verboten ist, würde man außerdem eine Bande von noch geringerer Intensität erwarten, als dies tatsächlich der Fall ist. Aus der Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_4$ berechnet sich die Lage der ν_1 zu 497 cm^{-1}. Die ν_1-Schwingung ist damit annähernd mit der ν_2 entartet. Selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft konnte deshalb die ν_1-Schwingungsbande neben der mittelstarken ν_2 nicht nachgewiesen werden. Krebs, Gattow und Müller geben die Lage der ν_1 mit 520 cm^{-1} an. Diese Bandenlage scheint jedoch wenig wahrscheinlich. Geht man davon aus, daß die von Krebs, Gattow und Müller bei 800 cm^{-1} beobachtete Bande der $\nu_1 + \nu_4$ zugeordnet werden kann, so errechnet sich die Lage der ν_1 zu 488 cm^{-1}. Offenbar wurde eine schwache, durch Verunreinigungen verursachte Bande der ν_1-Schwingung zugeordnet. Die bei -196°C ermittelte sehr schwache $\nu_2(^{13}C)$-Bande wurde von Krebs, Gattow und Müller nicht beobachtet. Während diese Autoren eine kleine Schulter bei 890 cm^{-1} als Aufspaltung der ν_3 deuteten, konnte auf Grund eigener Untersuchungen eine Aufspaltung dieser Bande weder bei Zimmertemperatur noch bei -196°C beobachtet werden. Bei der Temperatur der flüssigen Luft zeigte sich jedoch eine deutliche Aufspaltung der Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_4$ in Form einer gut ausgeprägten Schulter bei 812 cm^{-1}. Die ν_4 selbst konnte nicht bei -196°C beobachtet werden, da die KBr-Fenster der Tieftemperaturküvette in diesem Bereich bereits eine starke Absorption zeigten. Eine Aufspaltung der $\nu_1 + \nu_4$ bzw. ν_4 ist nur dann möglich,

wenn die Lagesymmetrie des CS_3^{2-}-Ions im Tl_2CS_3 keine dreizählige Achse mehr aufweist. Wie die Korrelationstafel für die Punktgruppe D_{3h} zeigt, kommt damit als Lagesymmetrie nur C_{2v}, C_2 oder C_s in Frage. Wie im Falle des $BaCO_3$ liegt offenbar auch beim Tl_2CS_3 kein Kristallfeld geeigneter Stärke vor, um eine meßbare Aufspaltung der ν_3 und ν_4 zu bewirken.

4. Die Anwendung der Produktregel von Teller und Redlich auf das ^{13}C-substituierte Thallium(I)-thiocarbonat

Beim Thallium(I)-thiocarbonat mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C (30% ^{13}C, 70% ^{12}C) treten als isotope Banden die $\nu_2(^{13}C)$ sowie die $\nu_3(^{13}C)$ auf. Man erhält für das Frequenzverhältnis

$$\frac{\nu_2(^{13}C)}{\nu_2(^{12}C)} = \frac{476}{493} = 0{,}965$$

Bei den beiden Schwingungen der Rasse E' kommt die gesamte Frequenzverschiebung der ν_3 zugute. Man erhält für den Quotienten

$$\frac{\nu_3(^{13}C)\cdot\nu_4}{\nu_3(^{12}C)\cdot\nu_4} = \frac{860}{890} = 0{,}966$$

Die nach Teller und Redlich berechneten Frequenzverhältnisse betragen in beiden Fällen 0,965. Da die Abweichung von diesem berechneten Wert im Falle der ν_2 0%, im Falle der ν_3 nur 0,14% beträgt, kann eine Kopplung dieser Schwingungen, wie auch der ν_4 ausgeschlossen werden. Beim Tl_2CS_3 wird die Lage dieser Schwingungsbanden damit alleine vom Kristallfeld bestimmt.

X Infrarotspektroskopische Untersuchungen an zwei Modifikationen des Bleithiocarbonats mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C

1. Die Präparation zweier Bleithiocarbonatmodifikationen im Mikromaßstab

Krebs, Müller und Gattow[45] stellten $PbCS_3$ aus einer Aufschlämmung von Bleiacetat in Aceton/Dimethylsulfoxid (4 : 1) durch Zugabe von Trithiokohlensäure in Aceton im Überschuß dar. Philippot und Maurin[34)55)] erhielten $PbCS_3$ durch Zugabe einer wässrigen Bleiacetatlösung zu einer wässrigen Lösung von Natriumthiocarbonat. Hierbei wurden zwei Modifikationen erhalten: Eine Modifikation A bei der Fällung aus 5%igen Lösungen und eine Modifikation B bei der Fällung aus gesättigten Lösungen.

Auf Grund eigener Untersuchungen wurden für die Präparation der von Philippot und Maurin beschriebenen Bleithiocarbonatmodifikationen folgende Bedingungen ermittelt:

Modifikation A

Bei der Präparation im Mikromaßstab wurde eine bei 35°C gesättigte Bleiacetatlösung mit einigen Kriställchen von Natriumthiocarbonat versetzt. Der kristalline, dunkelrote Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Äthanol ausgewaschen und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 aufbewahrt.

Modifikation B

Die Modifikation B des Bleithiocarbonats wurde durch Fällung aus 5%igen Lösungen erhalten, wobei die Bleiacetatlösung in die

Natriumthiocarbonatlösung gegeben wurde. Der feinkristalline, dunkelrote Niederschlag wurde ebenfalls mit Wasser und Äthanol ausgewaschen und über P_2O_5 im Vakuumexsiccator aufbewahrt.

Beide Modifikationen erwiesen sich als sehr beständige Verbindungen. Die mit Cu K_α-Strahlung aufgenommenen Röntgendiagramme der beiden Bleithiocarbonatmodifikationen sind auf Seite 66 (Abbildung 27 und 28) abgebildet. Die ermittelten d-Werte und Intensitäten wurden mit den von Philippot und Maurin[34)55)] publizierten Daten verglichen. Hierbei zeigte sich, daß die Bedingungen zur Präparation der beiden Modifikationen in der Publikation von Philippot und Maurin vertauscht worden waren. Modifikation A wurde auf Grund eigener Untersuchungen aus gesättigten Lösungen, Modifikation B aus 5%igen Lösungen erhalten.

Trotz eingehender Untersuchungen war es nicht möglich, beide Modifikationen in reiner Form zu präparieren. Die beschriebenen Fällungsbedingungen führten in einem Falle zu einem Gemisch von annähernd 100% der Modifikation A neben einem kaum meßbaren Anteil der Modifikation B, im anderen Falle jedoch zu etwa 75% der Modifikation B neben 25% der Modifikation A. Geringe Änderungen der Fällungsbedingungen führten zu einem geringeren Gehalt der jeweils gewünschten Modifikation. Der prozentuale Gehalt der beiden Bleithiocarbonatmodifikationen im Gemisch konnte auf Grund infrarotspektroskopischer Extinktionsmessungen an den ν_2-Schwingungsbanden ermittelt werden.

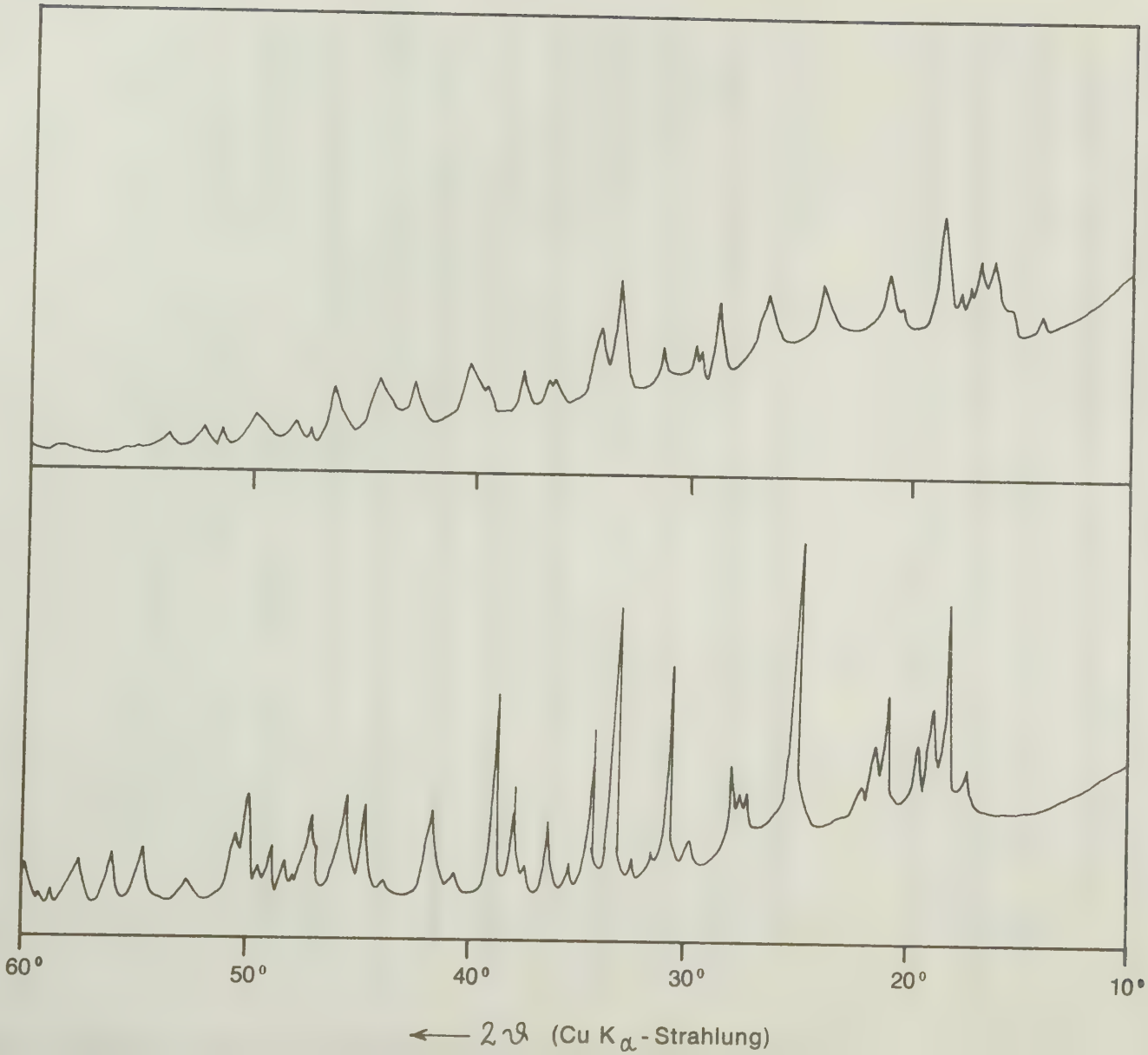


Abbildung 27
$PbCS_3$, Modifikation A

Abbildung 28
$PbCS_3$, Modifikation B

2. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an zwei Bleithiocarbonatmodifikationen

Bleithiocarbonat wurde erstmals 1965 von Krebs, Müller und Gattow[45] infrarotspektroskopisch untersucht. Von diesen Autoren wurde jedoch eine andere, bereits erwähnte Präparationsmethode angewandt. Da Krebs, Müller und Gattow außerdem keine Röntgendaten publizierten, sind die angegebenen IR-Daten nicht ohne weiteres mit den eigenen Untersuchungsergebnissen vergleichbar. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an beiden aus wässrigen Lösungen ausfällbaren Bleithiocarbonatmodifikationen wurden von Philippot und Maurin[34] durchgeführt. Die von Krebs, Müller und Gattow sowie Philippot und Maurin ermittelten Bandenmaxima sowie deren Zuordnung sind aus Tabelle 11 (Seite 68) ersichtlich.

Die eigenen infrarotspektroskopischen Untersuchungen an den beiden Bleithiocarbonatmodifikationen mit dem Kohlenstoffisitop ^{12}C und ^{13}C wurden an CsJ-Preßlingen und Nujolverreibungen durchgeführt. Die Abbildungen 29 und 30 (Seite 69) sowie 31 und 32 (Seite 70) zeigen die bei Zimmertemperatur in CsJ aufgenommenen IR-Spektren beider Modifikationen von $PbCS_3$ mit dem natürlichen Gehalt an ^{13}C und $Pb^{13}CS_3$. Im Falle der Modifikation A kann der Gehalt an ^{13}C in Folge der schlechten Reproduzierbarkeit der Intensitätsmessungen nur relativ ungenau mit 30 - 40% angegeben werden. Die Modifikation B enthielt etwa 30% des Kohlenstoffisotopes ^{13}C neben 70% ^{12}C. Es wurden die Bandenmaxima ermittelt und auf Grund der Intensitäten, Aufspaltungen, Bandenlagen und Bandenverschiebungen gemäß Tabelle 12 und 13 (Seite 71) zugeordnet.

Tabelle 11

Bandenlagen $[cm^{-1}]$

Autoren	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	$\nu_1 + \nu_4$	$\nu_2 + \nu_4$	$2\,\nu_4$
$PbCS_3$ Krebs, Müller, Gattow [45]	510 (schw.)	477 (m.)	940, 875 (st.) (st.)	330, 318 (m.) (m.)	835, 820	800	668
$PbCS_3$, Mod. A Philippot u. Maurin [34]	510 (schw.)	488 (m.)	942, 889 (st.) (st.)	324, 308 (m.) (m.)	835, 820	-	-
$PbCS_3$, Mod. B Philippot u. Maurin [34]	505 (schw.)	480 (m.)	937, 871 (st.) (st.)	324, 311 (m.) (m.)	820, 812	-	-

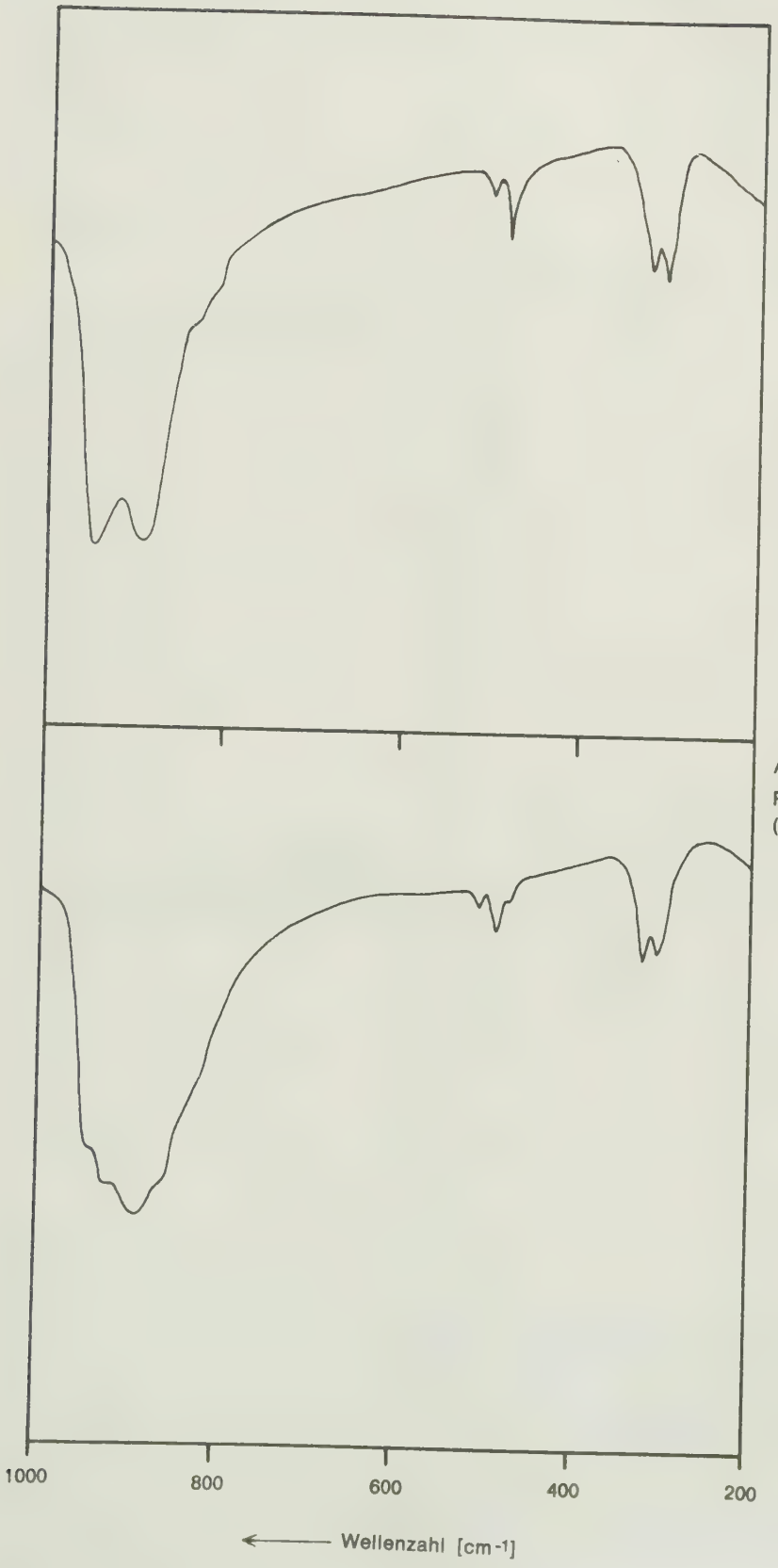


Abbildung 29
$Pb^{13}CS_8$, Modifikation A

Abbildung 30
$Pb^{13}CS_8$, Modifikation A
(30–40% ^{13}C, 60–70% ^{12}C)

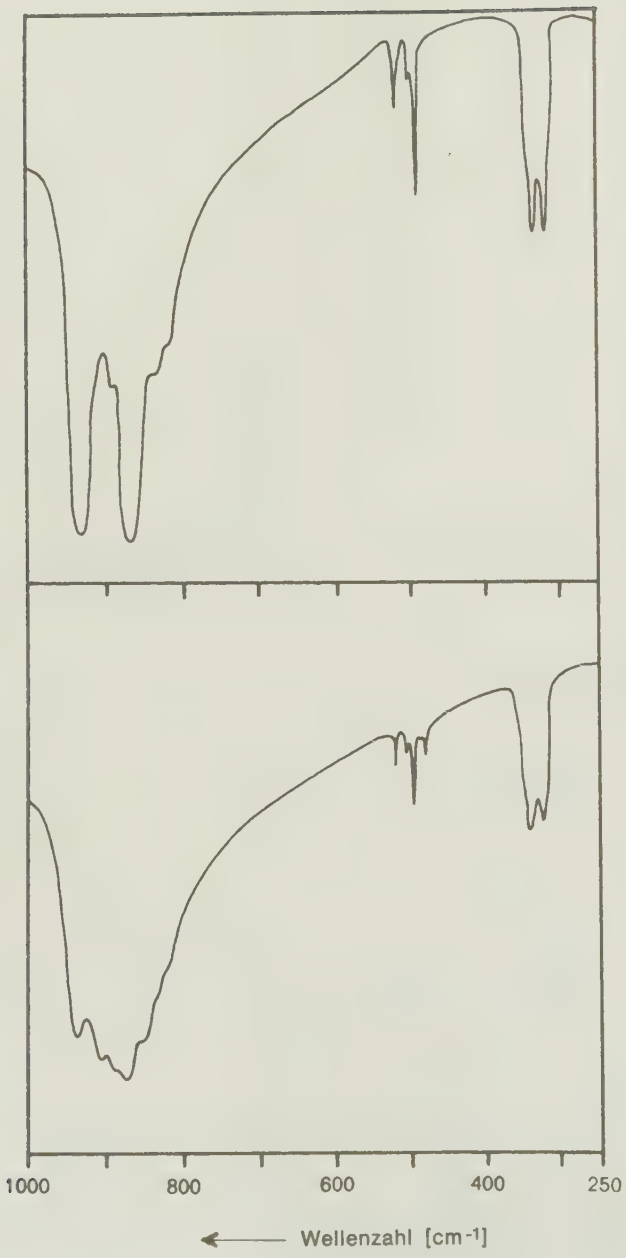


Abbildung 31
75% $Pb^{13}CS_3$, Modifikation B
neben 25% $Pb^{13}CS_3$, Modifikation A

Abbildung 32
75% $Pb^{13}CS_3$, Modifikation B
neben 25% $Pb^{13}CS_3$, Modifikation A
(30% ^{13}C, 70% ^{12}C)

Tabelle 12

$Pb^{12}CS_3$, Mod. A	$Pb^{13}CS_3$, Mod. A, 30 - 40% ^{13}C	Zuordnung
507 (schw.)	507 (schw.)	ν_1
488 (m.)	488 (m.)	$\nu_2(^{12}C)$
	472 (m.)	$\nu_2(^{13}C)$
940 (st.)	940 (st.)	$\nu_{3a}(^{12}C)$
	922 (st.)	$\nu_{3a}(^{13}C)$
888 (st.)	888 (st.)	$\nu_{3b}(^{12}C)$
	868 (st.)	$\nu_{3b}(^{13}C)$
327 (m.)	327 (m.)	ν_{4a}
310 (m.)	310 (m.)	ν_{4b}
840 (schw.)	840 (schw.)	$\nu_1 + \nu_{4a}$
826 (schw.)	826 (schw.)	$\nu_1 + \nu_{4b}$

Tabelle 13

$Pb^{12}CS_3$, Mod. B	$Pb^{13}CS_3$, Mod. B, 30% ^{13}C, 70% ^{12}C	Zuordnung
505 (m.)	505 (m.)	ν_1
481 (m.)	481 (m.)	$\nu_2(^{12}C)$
	465 (m.)	$\nu_2(^{13}C)$
939 (st.)	939 (st.)	$\nu_{3a}(^{12}C)$
	908 (st.)	$\nu_{3a}(^{13}C)$
871 (st.)	871 (st.)	$\nu_{3b}(^{12}C)$
	851 (st.)	$\nu_{3b}(^{13}C)$
327 (m.)	327 (m.)	ν_{4a}
313 (m.)	313 (m.)	ν_{4b}
836 (schw.)	836 (schw.)	$\nu_1 + \nu_{4a}$
818 (schw.)	818 (schw.)	$\nu_1 + \nu_{4b}$

Wie aus Tabelle 12 und 13 hervorgeht unterscheiden sich die beiden Bleithiocarbonatmodifikationen bezüglich der Bandenlagen nur sehr geringfügig. Grundsätzlich verschieden ist jedoch die Struktur der jeweiligen Banden. Die ermittelten Bandenlagen stimmen sehr gut mit den von Philippot und Maurin publizierten Daten überein. Auch die Bandenzuordnung dieser Autoren kann auf Grund der eigenen Untersuchungen bestätigt werden. Der Vergleich der von Krebs, Müller und Gattow angegebenen IR-Daten mit den eigenen Meßwerten ermöglicht keine Aussage, welche der beiden Modifikationen von diesen Autoren untersucht worden waren. Möglicherweise existiert noch eine weitere Bleithiocarbonatmodifikation. Außer den in Tabelle 12 und 13 angegebenen Lagen der Bandenmaxima wurden keine weiteren Banden beobachtet. So war es nicht möglich bei -196°C und hohen Probenkonzentrationen die $\nu_2(^{13}C)$-Bande beim $PbCS_3$ mit natürlichem Gehalt an ^{13}C (1%) zu beobachten. Die von Krebs, Müller und Gattow publizierten Banden bei 800 cm^{-1} und 668 cm^{-1}, die der $\nu_2 + \nu_4$ und 2 ν_4 zugeordnet worden waren, konnten ebenfalls nicht beobachtet werden. Auch bei anderen Thiocarbonaten traten diese Kombinationen nicht auf. Wie beim $Ba^{13}CS_3$ und $Tl_2{}^{13}CS_3$ treten als isotope Banden die $\nu_2(^{13}C)$ sowie $\nu_{3a}(^{13}C)$ und $\nu_{3b}(^{13}C)$ auf. Eine Isotopenverschiebung der ν_4 konnte nicht festgestellt werden. Insbesondere die Modifikation B, aber auch die Modifikation A des Bleithiocarbonats zeigen eine relativ starke ν_1-Schwingungsbande. Außerdem weisen die ν_3 und ν_4 starke Aufspaltungen auf. Der Korrelationstafel für die Punktgruppe D_{3h} entsprechend kommt daher sowohl der Modifikation A wie auch der Modifikation B des Bleithiocarbonats die Lagesymmetrie C_{2v}, C_2 oder C_s zu.

3. Intermolekulare Wechselwirkungen bei den Modifikationen des Bleithiocarbonats

Die auf Grund der eigenen Untersuchungen sich ergebenden und die nach Teller und Redlich berechneten Frequenzverhältnisse sind in Tabelle 14 zusammengestellt:

Tabelle 14

	$\frac{\nu_2(^{13}C)}{\nu_2(^{12}C)}$	$\frac{\nu_{3a}(^{13}C)}{\nu_{3a}(^{12}C)}$	$\frac{\nu_{3b}(^{13}C)}{\nu_{3b}(^{12}C)}$
Frequenzverhältnis nach Teller und Redlich	0,965	0,965	0,965
$Pb^{13}CS_3$, Mod. A 30 - 40% ^{13}C	0,967	0,981	0,976
prozentuale Abweichung von ber. Verhältnis	0,21%	1,66%	1,14%
$Pb^{13}CS_3$, Mod. B 30% ^{13}C, 70% ^{12}C	0,967	0,967	0,977
prozentuale Abweichung von ber. Verhältnis	0,21%	0,21%	1,25%

Da bei beiden Bleithiocarbonatmodifikationen im Falle der ν_2 die berechneten und gemessenen Frequenzverhältnisse sehr gut übereinstimmen, kann eine Schwingungskopplung der ν_2 ausgeschlossen werden. Im Falle der Modifikation A treten jedoch bei der ν_{3a} und ν_{3b}, ebenso bei der ν_{3b} der Modifikation B intermolekulare Wechselwirkungen auf, da die gemessenen Frequenzverhältnisse deutlich außerhalb der durch die Bandenbreiten gegebenen Toleranzen liegen. Trotzdem

waren die Bandenbreiten zu groß, um die Banden entkoppelter $\nu_3(^{12}C)$-Schwingungen zu beobachten. Ebenso gelang es nicht, die durch Kopplung von $^{13}CS_3^{2-}$-Ionen zustande kommenden Satellitenbanden festzustellen. Solche Schwingungsbanden konnten bisher nur bei der ν_2 an ^{14}C-substituiertem Aragonit und Natriumcarbonat-Monohydrat beobachtet werden.

XI Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Cadmiumthiocarbonat mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C

1. Die Präparation des $CdCS_3$ im Mikromaßstab

Während O'Donoghue und Z.K. Kohau[32] aus Thiokohlensäure und einem Cadmiumsalz Cadmiumthiocarbonat als stabiles Produkt nicht darzustellen vermochten, erhielten Johri, Kaushik und Singh[40] $CdCS_3$ durch Zugabe von K_2CS_3 zu dem Cadmiumkomplex der Äthylendiamintetraessigsäure in alkalischem Medium. Da das Thiocarbonation in alkalischem Medium leicht bis zum Carbonat hydrolysiert wird, schien diese Methode zur Präparation von $CdCS_3$ zum Zwecke infrarotspektroskopischer Untersuchungen nicht geeignet. Auf Grund eigener Untersuchungen wurde folgende Methode zur Präparation entwickelt:
Es werden 5%ige wässrige Lösungen von $CdSO_4$ und Na_2CS_3 hergestellt. Unter starkem Rühren und Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand wird die Thiocarbonatlösung langsam tropfenweise im Unterschuß zur $CdSO_4$-Lösung gegeben. Der intensiv rot-orange gefärbte Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und im evakuierten Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt.

Das Cd^{2+}-Ion war das einzige unter einer großen Zahl von untersuchten Ionen der Nebengruppenelemente, das aus wässriger Lösung als schwerlösliches Thiocarbonat auszufällen war. Wurden die geschilderten Fällungsbedingungen nicht streng eingehalten, so erwies sich das erhaltene Produkt als röntgenamorph. Das mit Cu K_α-Strahlung aufgenommene Röntgendiagramm des nach vorstehender Vorschrift präparierten, nicht sehr gut kristallisierten $CdCS_3$ zeigt Abbildung 33. Die Reflexlagen, d-Werte und linearen Intensitäten, normiert nach dem stärksten Reflex, sind in Tabelle 15 (Seite 76) angegeben.

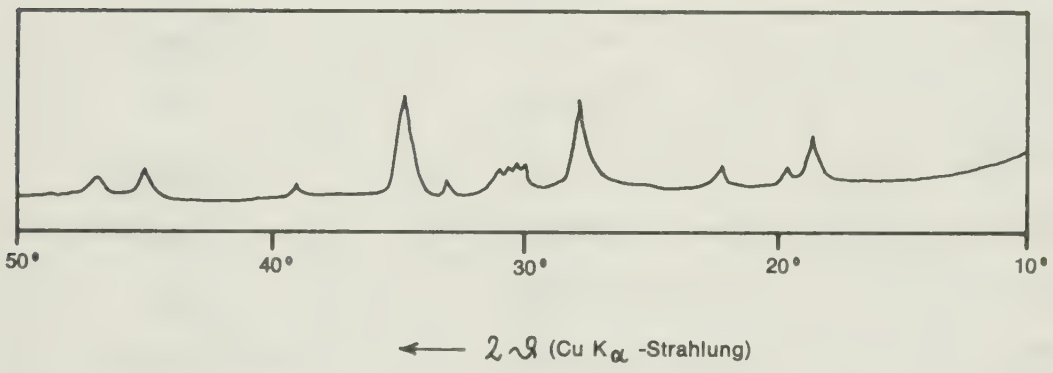


Abbildung 33
Cd CS_3

Tabelle 15

2ϑ (Cu K_α)	I/I_o	d-Werte
18,4	40	4,818
19,3	15	4,595
22,0	15	4,037
27,7	100	3,218
29,9	20	2,985
30,1	20	2,966
30,4	20	2,938
30,9	20	2,892
32,9	15	2,720
34,7	100	2,583
39,0	5	2,307
44,8	30	2,021
46,7	15	1,943

2. Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Cadmiumthiocarbonat

Cadmiumthiocarbonat ist bisher infrarotspektroskopisch noch nicht untersucht worden. Bei den eigenen Untersuchungen wurden als Einbettungsmittel KBr und CsJ, daneben auch Nujolverreibungen verwendet. Dabei mußten die Messungen immer an frisch hergestellten Preßlingen durchgeführt werden, da $CdCS_3$ sich in allen Einbettungsmitteln innerhalb einiger Stunden vollkommen unter Bildung von CdS und CS_2 zersetzt. IR-Messungen am $CdCS_3$ wurden sowohl bei Zimmertemperatur

wie auch bei -196°C durchgeführt. Dabei wurden keinerlei Veränderungen im IR-Spektrum beobachtet. Auch die Untersuchung von $CdCS_3$ in verschiedenen Einbettungsmitteln erbrachte keine unterschiedlichen Ergebnisse hinsichtlich der Bandenlagen und Bandenintensitäten. Die in Abbildung 34 und 35 (Seite 78) gezeigten IR-Spektren des $Cd^{12}CS_3$ und $Cd^{13}CS_3$ (35% ^{13}C, 65% ^{12}C) wurden in CsJ bei Zimmertemperatur aufgenommen. Folgende Bandenlagen wurden ermittelt:

Tabelle 16

$Cd^{12}CS_3$	$Cd^{13}CS_3$ (35% ^{13}C, 65% ^{12}C)
952 cm^{-1} (st.)	952 cm^{-1} (st.)
	921 cm^{-1} (st.)
896 cm^{-1} (st.)	896 cm^{-1} (st.)
870 cm^{-1} (st.)	870 cm^{-1} (st.)
	855 cm^{-1} (st.)
510 cm^{-1} (schw.)	510 cm^{-1} (schw.)
484 cm^{-1} (m.)	484 cm^{-1} (m.)
	467 cm^{-1} (m.)
371 cm^{-1} (m.)	371 cm^{-1} (m.)
361 cm^{-1} (m.)	361 cm^{-1} (m.)

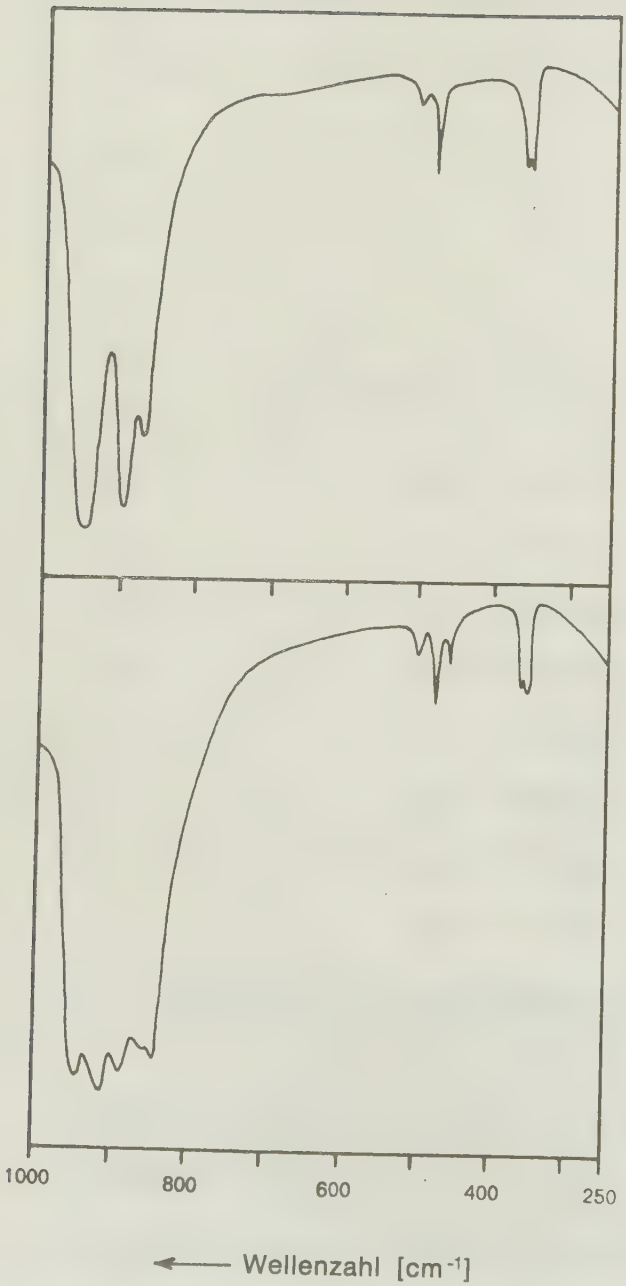


Abbildung 34
Cd $^{12}CS_3$

Abbildung 35
Cd $^{13}CS_3$
(35 % ^{13}C, 65 % ^{12}C)

3. Deutung der IR-Messungen am Cadmiumthiocarbonat mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C

Auf Grund der Intensitätsverhältnisse, Aufspaltungen und Veränderungen der Bandenlagen durch den Einbau des Kohlenstoffisotopes ^{13}C können die Banden des $CdCS_3$ wie folgt zugeordnet werden:

ν_1 ——— 510 cm^{-1} (schw.)
ν_2 ——— 484 cm^{-1} (m.)
ν_{3a} ——— 952 cm^{-1} (st.)
ν_{3b} ——— 896 cm^{-1} (st.)
ν_{4a} ——— 371 cm^{-1} (m.)
ν_{4b} ——— 361 cm^{-1} (m.)
$\nu_1 + \nu_4$ ——— 870 cm^{-1} (st.)

Das Cadmiumthiocarbonat mit 35% ^{13}C zeigt zusätzlich folgende Banden:

$\nu_2(^{13}C)$ ——— 467 cm^{-1} (m.)
$\nu_{3a}(^{13}C)$ ——— 921 cm^{-1} (st.)
$\nu_{3b}(^{13}C)$ ——— 855 cm^{-1} (st.)

Im Gegensatz zum $BaCS_3$ und Tl_2CS_3 konnte beim $CdCS_3$ mit dem natürlichen Gehalt an ^{13}C (1%) selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft und hohen Einwaagen die $\nu_2(^{13}C)$-Bande nicht beobachtet werden. Bemerkenswert an dem IR-Spektrum des $CdCS_3$ ist die Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_4$, die mit besonders großer Intensität auftritt. Während im Gegensatz zur ν_4 bei dieser Bande keine Aufspaltung zu beobachten war, spaltet die ν_3 mit 56 cm^{-1} sehr stark auf. Offenbar bewirkt das Kristallfeld eine sehr viel stärkere Verzerrung des Thiocarbonations

als dies beispielsweise beim Tl_2CS_3 der Fall ist. Ebenso tritt die ν_1 mit relativ großer Intensität auf. Auf Grund dieser Befunde kommt dem Thiocarbonation im $CdCS_3$ die Lagesymmetrie C_{2v}, C_2 oder C_s zu.

4. Intermolekulare Wechselwirkungen beim Cadmiumthiocarbonat

Im $CdCS_3$ mit einem Gehalt von 35% ^{13}C neben 65% ^{12}C treten als isotope Banden nur die $\nu_2(^{13}C)$, $\nu_{3a}(^{13}C)$ und $\nu_{3b}(^{13}C)$ auf. Damit kommt von den beiden Schwingungen der Rasse E', ν_3 und ν_4, die gesamte Frequenzverschiebung der ν_3-Schwingung zugute. Man erhält Frequenzverhältnisse wie folgt:

$$\frac{\nu_2(^{13}C)}{\nu_2(^{12}C)} = \frac{467}{484} = 0{,}965$$

$$\frac{\nu_{3a}(^{13}C) \cdot \nu_4}{\nu_{3a}(^{12}C) \cdot \nu_4} = \frac{921}{952} = 0{,}968$$

$$\frac{\nu_{3b}(^{13}C) \cdot \nu_4}{\nu_{3b}(^{12}C) \cdot \nu_4} = \frac{855}{896} = 0{,}954$$

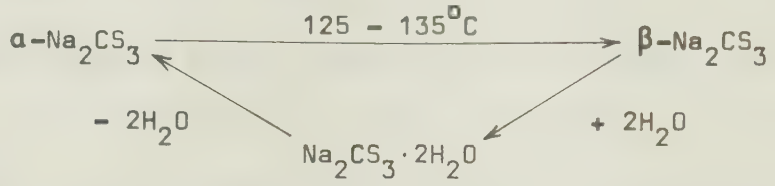
Bei der ν_2-Schwingung kann, da die nach Teller und Redlich berechneten Frequenzverhältnisse jeweils 0,965 betragen, eine Schwingungskopplung ausgeschlossen werden. Berücksichtigt man die Bandenbreite der ν_3-Schwingungsbande, so ist auch bei der ν_{3a}, deren Frequenzverhältnis nur um 0,31% von dem berechneten Wert abweicht, eine Kopplung auszuschließen. Bei der ν_{3b} jedoch liegt das Frequenzverhältnis mit 1,14% Abweichung weit außerhalb des Fehlerbereiches; somit muß hier eine Schwingungswechselwirkung vorhanden sein. Eine der entkoppelten $\nu_{3b}(^{12}C)$ entsprechende Bande konnte weder bei Zimmertemperatur noch bei tiefen Temperaturen beobachtet werden.

XII Infrarotspektroskopische Untersuchungen an der α- und β- Modifikation des Natriumthiocarbonats sowie am Natriumthiocarbonat-Bihydrat mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C

1. Die Modifikationen und Hydrate des Natriumthiocarbonats

Hinsichtlich der Existenz verschiedener Modifikationen ist wasserfreies Natriumthiocarbonat von M. Maurin und P. Silber[56)57)] untersucht worden. Dazu wurde zunächst Na_2CS_3 sine aq. nach dem bereits erwähnten Verfahren von Yeoman[31)] präpariert. Die hierbei entstehende Phase wurde als α-Modifikation des Natriumthiocarbonats sine aq. bezeichnet, welche eine intensive rosa Färbung aufweist. Beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 125°C und 135°C erhielten Maurin und Silber eine weitere gelb-bräunlich gefärbte kristalline Phase, die β-Modifikation, in sehr langsamer Reaktion. Eine direkte Umkehrung dieser

Reaktion erwies sich als nicht möglich. Dagegen gelang es, die β-Modifikation über das Bihydrat des Natriumthiocarbonats wieder in die α-Modifikation zu überführen:



Beide Natriumthiocarbonatmodifikationen erwiesen sich bei Zimmertemperatur als beständige Verbindungen, sofern sie an extrem trockner Luft aufbewahrt wurden. Die α-Modifikation wie auch die β-Modifikation wurden röntgenographisch untersucht und deren d-Werte angegeben.

Bezüglich der Hydrate des Natriumthiocarbonats liegen Publikationen von M. Maurin[57], E. Philippot und M. Ribes[58], P. Silber und M. Maurin[59] sowie von E. Philippot[60] vor. Danach bildet Natriumthiocarbonat drei Hydrate, $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CS_3 \cdot 3H_2O$, $Na_2CS_3 \cdot 4H_2O$, die in sehr schneller Reaktion aus Na_2CS_3 sine aq. an feuchter Luft entstehen. Die Bildung der jeweiligen Hydrate ist abhängig vom Wasserdampfdruck gemäß den folgenden Gleichgewichten:

$$Na_2CS_3 + 2H_2O_{Dampf} \rightleftharpoons Na_2CS_3 \cdot 2H_2O \text{ (gelb)}$$

$$Na_2CS_3 \cdot 2H_2O + H_2O_{Dampf} \rightleftharpoons Na_2CS_3 \cdot 3H_2O \text{ (Orange)}$$

$$Na_2CS_3 \cdot 3H_2O + H_2O_{Dampf} \rightleftharpoons Na_2CS_3 \cdot 4H_2O \text{ (Orange)}$$

Zur Bildung des Bihydrats ist der geringe Wasserdampfdruck von 1,0 mm Hg-Säule bei 20°C ausreichend. Das Trihydrat bildet sich bei 4,3 mm Hg-Säule (20°C) und das Tetrahydrat bei einem Wasserdampfdruck

von 4,9 mm Hg-Säule (20°C). Während für die beiden Hydrate $Na_2CS_3 \cdot 3H_2O$ und $Na_2CS_3 \cdot 4H_2O$ keine zuverlässigen Präparationsmethoden angegeben werden, konnte M. Maurin[57] Natriumthiocarbonat-Bihydrat aus Na_2CS_3 sine aq. in Gegenwart einer großen Menge von $NaJ \cdot 2H_2O$ in einem abgeschlossenen Gefäß darstellen. Die Präparation und Handhabung definierter Natriumthiocarbonathydrate hat sich als außerordentlich schwierig erwiesen. Trotzdem wurde versucht eigene infrarotspektroskopische Untersuchungen an beiden wasserfreien Natriumthiocarbonatmodifikationen sowie am Natriumthiocarbonat-Bihydrat durchzuführen, zumal Publikationen über eingehende infrarotspektroskopische Untersuchungen noch nicht vorliegen.

2. Die Präparation von α-Na_2CS_3, β-Na_2CS_3 und $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$

Nach der bereits beschriebenen Methode von Yeoman[31] bzw. Lamotte, Porthault und Merlin[36] wurde α-Natriumthiocarbonat präpariert und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 aufbewahrt. Wie sich hierbei zeigte, erfolgt bereits bei Zimmertemperatur in sehr langsamer Reaktion eine Umwandlung des α-Na_2CS_3 zur β-Modifikation, da nach etwa sechs Monaten Aufbewahrungszeit in Röntgendiagrammen beide Modifikationen nebeneinander nachgewiesen werden konnten. Nur in einem Falle gelang es, geringe Mengen der reinen β-Modifikation infrarotspektroskopisch nachzuweisen. Die Vorbereitung der wasserfreien Natriumthiocarbonatpräparate zur Untersuchung erfolgte in einem extrem trocken gehaltenen Manipulierkasten. Zwischen zwei IR-Messungen wurden jeweils Röntgendiagramme aufgenommen, wobei die Substanz durch eine Folie vor der Luftfeuchtigkeit geschützt wurde. Der Vergleich der Röntgendiagramme

mit publizierten Daten[57 - 60)] ermöglichte eine Aussage über die Zusammensetzung der jeweils infrarotspektroskopisch untersuchten Proben sowie über den eventuellen Gehalt an Natriumthiocarbonathydraten. Beide wasserfreien Natriumthiocarbonatmodifikationen sowie das Natriumthiocarbonat-Bihydrat konnten nur in Form von Nujolverreibungen untersucht werden. Wie aus Abbildung 36 (Seite 85) hervorgeht, zeigt ein aus extrem trockenem CsJ hergestellter Preßling im Bereich von 250 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} eine breite, unstrukturierte Bande, die eine Messung der ν_1- und ν_2-Schwingungsbanden nicht ermöglichte. Andere Einbettungsmittel zeigten ähnliche Effekte. Das wenig hygroskopische Einbettungsmittel Thalliumbromid war wegen der Bildung von Tl_2CS_3 ebenso unbrauchbar.

Natriumthiocarbonat-Bihydrat konnte präpariert werden, indem Na_2CS_3 sine aq. kurz an die Laboratmosphäre gebracht wurde. Das Auftreten einer intensiv gelben Färbung (für eine Spatelspitze war die Zeit von etwa 1 - 2 Minuten ausreichend) zeigte die Bildung von $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ an. Das so erhaltene Präparat wurde sofort für die Untersuchungen verwendet. Dabei wurden wiederum zwischen zwei IR-Messungen jeweils Röntgendiagramme aufgenommen. Wurde $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ wenig länger an der Atmosphäre gehalten, so entstanden zunächst schnell die wasserreicheren Hydrate, die unter weiterer Wasseraufnahme an der Luft zerflossen. Während der Herstellung der Röntgenaufnahmen mußte daher das Natriumthiocarbonat-Bihydrat ebenfalls durch eine Folie vor der Luftfeuchtigkeit geschützt werden. Insgesamt wurde eine große Zahl von Messungen durchgeführt, wobei infolge des Vorliegens sowohl der beiden wasserfreien Natriumthiocarbonatmodifikationen wie auch mehrerer Hydrate

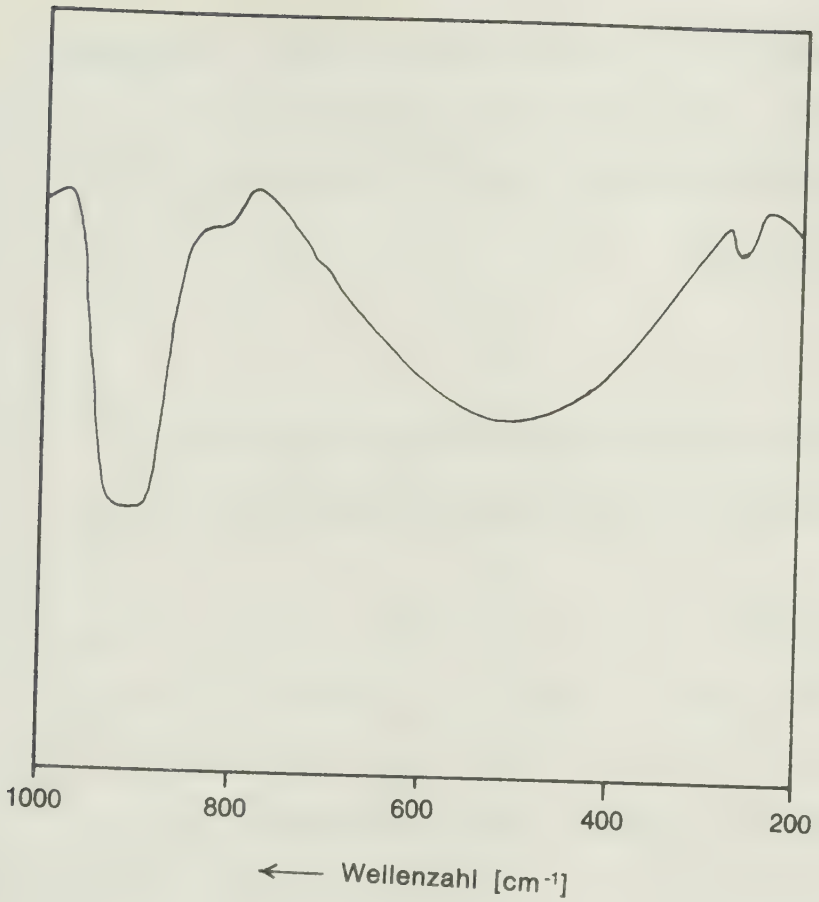


Abbildung 36
$Na_2{}^{12}CS_3$ in Cs J

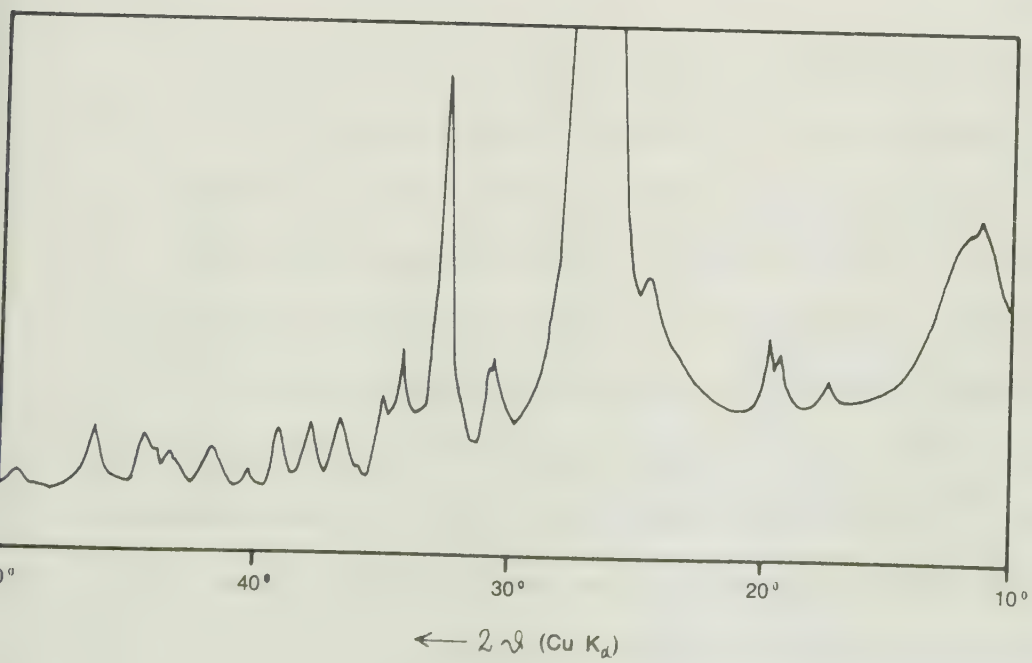


Abbildung 37
Gemisch von α-Na_2CS_3
und β-Na_2CS_3

nur zu einem geringen Teil reproduzierbare und damit auswertbare Daten erhalten wurden. Die jeweiligen Röntgendiagramme wurden mit den publizierten Diagrammen verglichen und zur Auswertung der IR-Messungen herangezogen.

3. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an der α- und β-Modifikation des wasserfreien Natriumthiocarbonats

Wasserfreies Natriumthiocarbonat wurde bisher infrarotspektroskopisch von S. Pelloux und J. Roger[61] sowie von E. Philippot[60] untersucht. Danach weist Na_2CS_3 sine aq. eine Schwingungsbande bei 510 cm^{-1} auf, die der ν_2-Schwingung zugeordnet wurde. Die beiden Maxima bei 910 cm^{-1} und 890 cm^{-1} wurden der ν_3 zugeordnet. Eine weitere schwache Bande konnte von S. Pelloux und J. Roger bei 815 cm^{-1} beobachtet werden. Aussagen welche der beiden wasserfreien Natriumthiocarbonatmodifikationen bei den Untersuchungen vorlag wurden nicht gemacht.

Bei den eigenen infrarotspektroskopischen Untersuchungen lagen im allgemeinen Gemische der α- und β-Modifikation des Na_2CS_3 sine aq. vor. In einem Falle gelang es jedoch das IR-Spektrum der reinen β-Modifikation zu erhalten. Das mit Cu K_α-Strahlung aufgenommene Röntgendiagramm eines Gemisches aus beiden wasserfreien Modifikationen zeigt Abbildung 37 (Seite 85). Die beiden breiten Reflexe bei 10 - 14° sowie bei 25 - 29° wurden durch die verwendete Folie verursacht. Die von M. Maurin[57] publizierten Winkellagen beider Natriumthiocarbonatmodifikationen werden in Tabelle 17 (Seite 87) mit den eigenen Daten eines Gemisches beider Modifikationen verglichen.

Tabelle 17

α-Na_2CS_3 2 ϑ, Cu K_α57)	Gemisch α-, β-Na_2CS_3 2 ϑ, Cu K_α	β-Na_2CS_3 2 ϑ, Cu K_α57)
10,6	10,6	
	16,7	16,8
	18,5	18,6
19,1	19,0	
	23,8	23,9
	-	25,2
25,6	- } Folie	
26,8	-	
	30,0	30,0
	30,2	30,3
	31,4	31,5
32,2	32,1	
	-	33,1
33,6	33,6	
	-	33,9
	34,4	34,4
	36,2	36,3
	37,2	37,2
38,6	38,5	
	39,8	39,9
41,2	41,2	
42,9	42,8	
43,4	43,4	
	43,9	44,0
	-	44,5
	-	44,9
46,0	45,9	
	46,1	46,1
46,4	-	
	-	48,2
48,6	-	
	49,0	49,0
	-	50,0
50,5	-	
52,4	-	
55,0	-	
56,8	-	
59,8	-	
60,5	-	
61,6	-	
65,0	-	
66,8	-	
67,4	-	
73,0	-	

Das IR-Spektrum eines Gemisches von α-und β-Na_2CS_3 zeigt Abbildung 38 (Seite 89). Abbildung 39 (Seite 89) zeigt das entsprechende IR-Spektrum, wobei die Natriumthiocarbonatmodifikationen das Kohlenstoffisotop ^{13}C zu 40% und das Kohlenstoffisotop ^{12}C zu 60% enthalten. Die Abbildungen 40 und 41 (Seite 90) zeigen zusätzlich Spektren im Bereich von 470 cm^{-1} bis 530 cm^{-1}. Die bei 720 cm^{-1} auftretende Bande wurde durch Nujol verursacht. Auf Grund der IR-Messungen können folgende Bandenlagen angegeben werden:

Tabelle 18

Gemisch von α-, β-Na_2CS_3 (~1% ^{13}C)	Gemisch von α-, β-Na_2CS_3 (40% ^{13}C, 60% ^{12}C)
~900 cm^{-1} (st.)	~900 cm^{-1} (st.)
	~865 cm^{-1} (st.)
815 cm^{-1} (Schulter)	815 cm^{-1} (Schulter)
~720 cm^{-1} (Nujol)	~720 cm^{-1} (Nujol)
515 cm^{-1} (schw.)	515 cm^{-1} (schw.)
509 cm^{-1} (m.)	509 cm^{-1} (m.)
500 cm^{-1} (schw.)	500 cm^{-1} (schw.)
	496 cm^{-1} (schw.)
	492 cm^{-1} (m.)
315 cm^{-1} (Schulter)	315 cm^{-1} (Schulter)
<315 cm^{-1} (Nujol)	<315 cm^{-1} (Nujol)

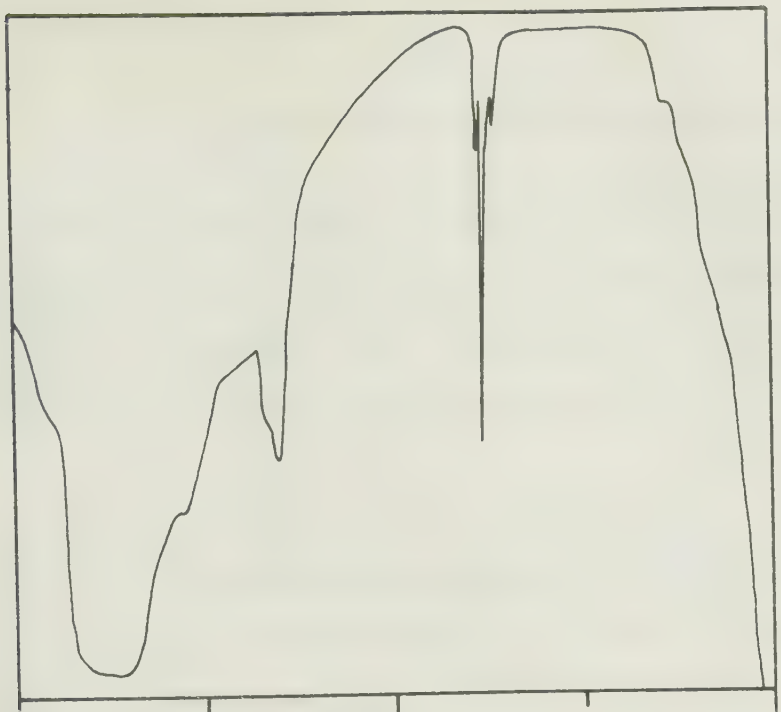


Abbildung 38
Gemisch von
α- $Na_2{}^{12}CS_3$ und β- $Na_2{}^{12}CS_3$

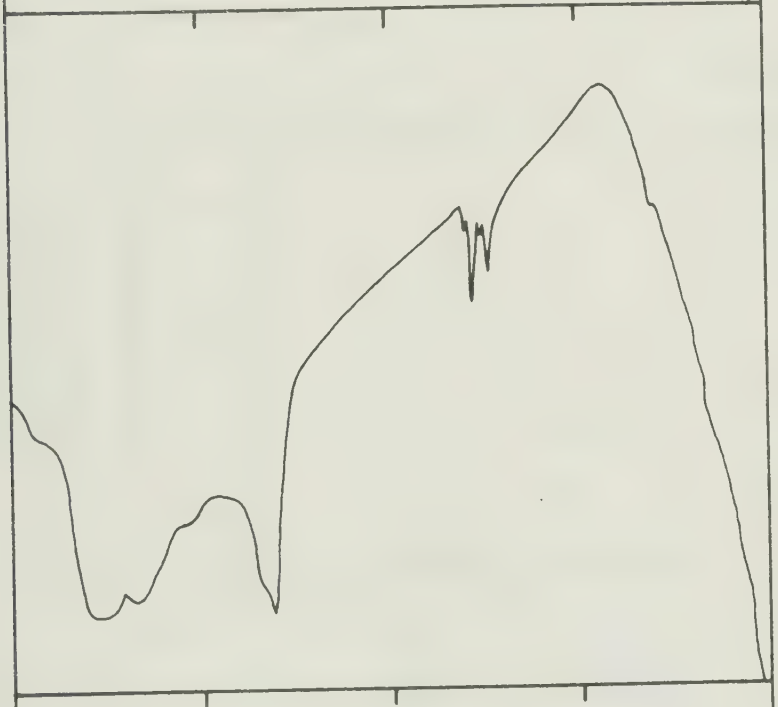


Abbildung 39
Gemisch von α- $Na_2{}^{13}CS_3$ und
β- $Na_2{}^{13}CS_3$ (40 % ^{13}C, 60 % ^{12}C)

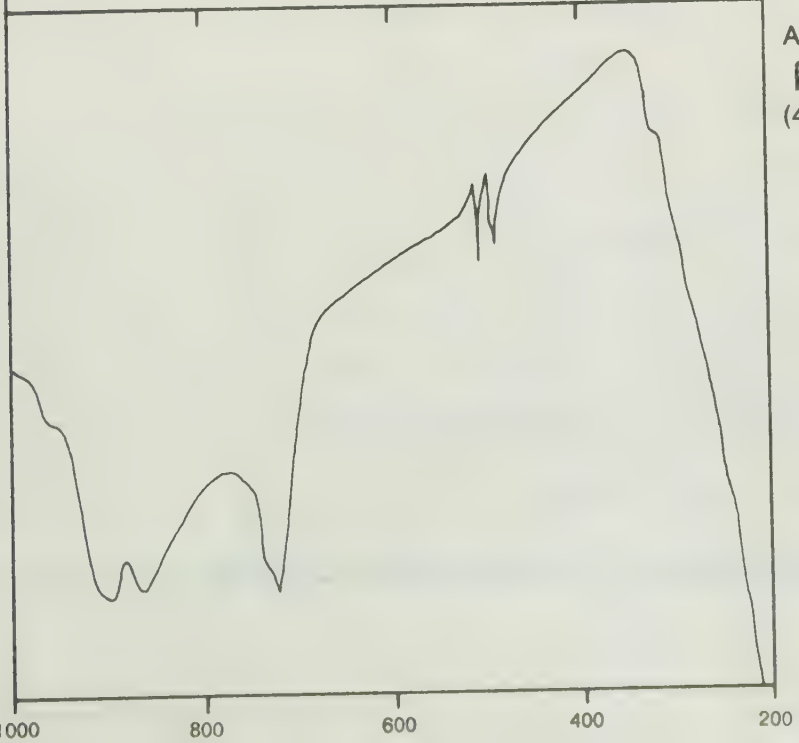


Abbildung 42
β- $Na_2{}^{13}CS_3$
(40 % ^{13}C, 60 % ^{12}C)

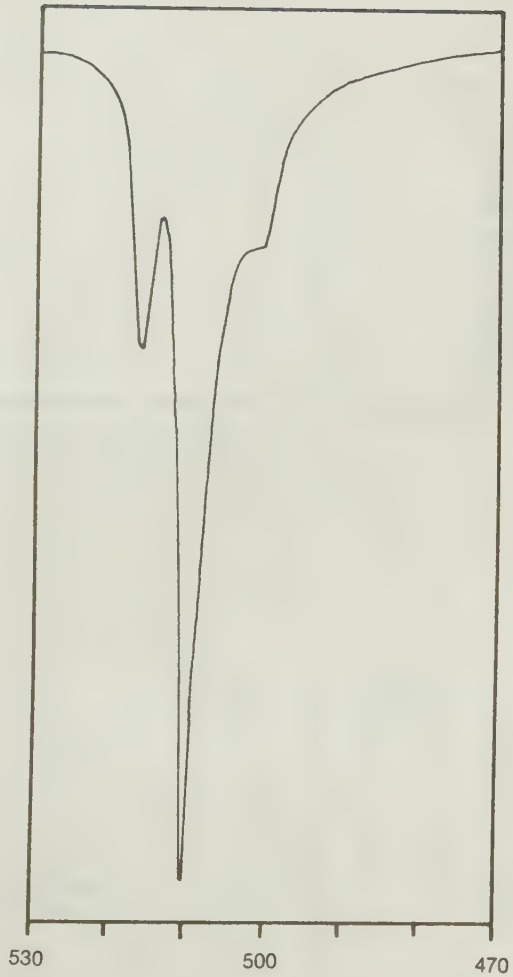
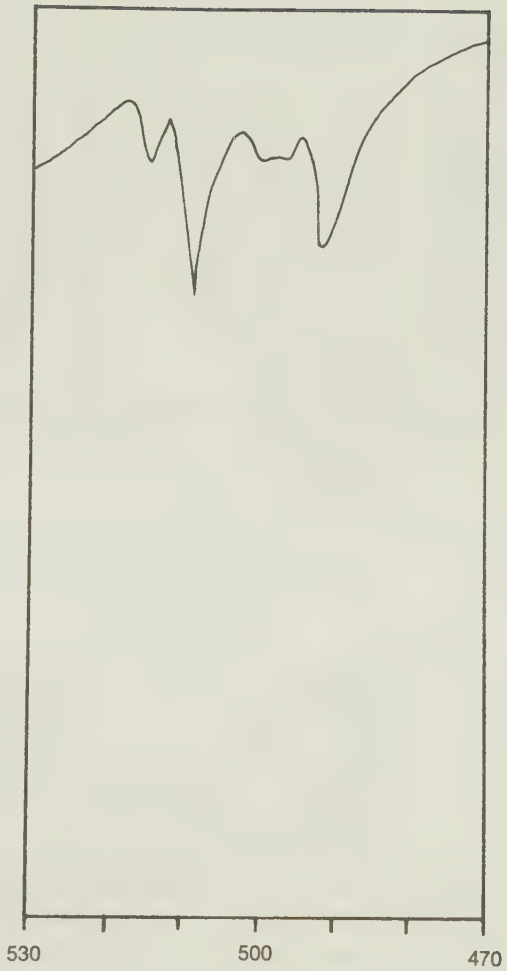


Abbildung 40
Gemisch von α-$Na_2{}^{12}CS_3$
und β-$Na_2{}^{12}CS_3$



← Wellenzahl [cm^{-1}]

Abbildung 41
Gemisch von α-$Na_2{}^{13}CS_3$
und β-$Na_2{}^{13}CS_3$
(40% ^{13}C, 60% ^{12}C)

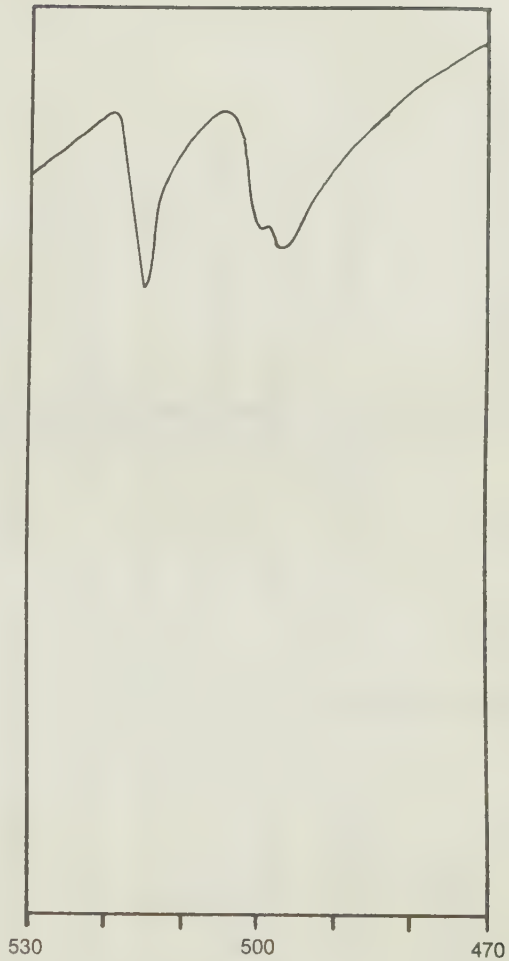


Abbildung 43
β-$Na_2{}^{13}CS_3$
(40% ^{13}C, 40% ^{12}C)

Während die Bandenlagen im Bereich zwischen 496 cm^{-1} und 515 cm^{-1} sehr genau ermittelt werden konnten, ließen sich die Lagen der anderen Banden in Folge ihrer großen Breite bzw. der schlechten Ausbildung der Schultern nur mit einer Meßgenauigkeit von etwa $\pm$ 5 cm^{-1} ermitteln.

Die infrarotspektroskopische Untersuchung eines weiteren wasserfreien Natriumthiocarbonatpräparates mit ^{13}C (40% ^{13}C, 60% ^{12}C), das einige Monate in einem evakuierten Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt wurde, der sich für längere Zeit in einem extrem trockenen Manipulierkasten befand, ergab folgende Bandenlagen (vergl. Abbildung 42 und 43, Seite 89 und 90):

$\sim$ 900 cm^{-1} (st.)
$\sim$ 860 cm^{-1} (st.)
720 cm^{-1} (Nujol)
515 cm^{-1} (m.)
500 cm^{-1} (Schulter)
496 cm^{-1} (m.)
325 cm^{-1} (Schulter)
$\langle$325 cm^{-1} (Nujol)

Dieses Präparat wurde wenige Minuten an die Laboratmosphäre gebracht und anschließend einige Tage im Vakuumexsiccator über P_2O_5 aufbewahrt. Die so erhaltene Substanz wurde erneut infrarotspektroskopisch untersucht, wobei die in Tabelle 18 bereits aufgeführten Bandenmaxima bei 509 cm^{-1} und 492 cm^{-1} wieder mit relativ großer Intensität auftraten, während die Banden bei 515 cm^{-1} und 496 cm^{-1} nur noch mit geringer Intensität beobachtet werden konnten. Es gelang, diesen Versuch mehrfach

zu reproduzieren. Da jedoch nur wenige Milligramme zur Verfügung standen, ließen sich keine Röntgendiagramme dieser Präparate aufnehmen.

4. Deutung der IR-Messungen an der α- und β-Modifikation des Natriumthiocarbonats

Auf Grund des Vergleiches der eigenen und der von M. Maurin publizierten Röntgendaten handelt es sich bei den bisher untersuchten Natriumthiocarbonatpräparaten um die α- und β-Modifikation des Na_2CS_3 sine aq. Das Fehlen der für Kristallwasser charakteristischen im Infraroten auftretenden Deformationsschwingung des Wassers[62] zeigt zusätzlich, daß keine Hydrate bei den Untersuchungen vorlagen. In Übereinstimmung mit den von M. Maurin und P. Silber[56] beobachteten Reaktionen muß angenommen werden, daß es sich bei der geringen Menge $Na_2{}^{13}CS_3$, die lange Zeit im Vakuumexsiccator über P_2O_5 bzw. im Manipulierkasten aufbewahrt worden war, um die reine β-Modifikation handelt. Wurde dieses Präparat an die Laboratmosphäre gebracht, so entstand teilweise $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$, das nach einiger Zeit im Vakuumexsiccator über P_2O_5 in die α-Modifikation des wasserfreien Na_2CS_3 überging. Die Gemische beider Modifikationen waren durch häufiges Öffnen und Schließen der Exsiccatoren entstanden, wobei über das Bihydrat α-Natriumthiocarbonat gebildet wurde. Durch Vergleich des IR-Spektrums der reinen β-Modifikation und der Spektren von Gemischen beider Modifikationen konnte auf Grund der Bandenlagen, Intensitätsverhältnissen und Isotopenverschiebungen die Schwingungsbanden beider Modifikationen getrennt zugeordnet werden.

α-Na_2CS_3		β-Na_2CS_3	
~900 cm^{-1} (st.)	—— $\nu_3(^{12}C)$	~900 cm^{-1} (st.)	—— $\nu_3(^{12}C)$
~865 cm^{-1} (st.)	—— $\nu_3(^{13}C)$ +)	~860 cm^{-1} (st.)	—— $\nu_3(^{13}C)$ +)
815 cm^{-1} (schw.)	—— $\nu_1 + \nu_4$	515 cm^{-1} (m.)	—— $\nu_2(^{12}C)$
509 cm^{-1} (m.)	—— $\nu_2(^{12}C)$	500 cm^{-1} (m.)	—— ν_1
492 cm^{-1} (m.)	—— $\nu_2(^{13}C)$ +)	496 cm^{-1} (m.)	—— $\nu_2(^{13}C)$ +)
315 cm^{-1}	—— ν_4	325 cm^{-1}	—— ν_4

Mit Ausnahme der ν_1-Schwingungsbande bei der α-Modifikation des Natriumthiocarbonats konnten alle Fundamentalschwingungen des Thiocarbonations bei beiden Modifikationen nachgewiesen werden. Zusätzlich weist das IR-Spektrum des α-Na_2CS_3 die Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_4$ auf, die bei der β-Modifikation nicht beobachtet wurde. In beiden Fällen konnte eine Aufspaltung der ν_3 nicht nachgewiesen werden. Ebenso zeigte die ν_4-Schwingungsbande keine sichtbare Aufspaltung. Die β-Modifikation des zu 40% ^{13}C-substituierten Natriumthiocarbonats weist im IR-Spektrum drei mittelstarke Banden mit den Bandenlagen 515 cm^{-1}, 500 cm^{-1} und 496 cm^{-1} auf. Die Anwendung der Teller-Redlich-Regel auf die Schwingungsbande bei 515 cm^{-1} ergab eine Bandenverschiebung um 18 cm^{-1} nach 497 cm^{-1}. Da dies der gemessenen Bande bei 496 cm^{-1} entspricht, kann die Bande bei 515 cm^{-1} der ν_2-Schwingung zugeordnet werden. Die Schwingungsbande bei 500 cm^{-1} zeigt bei der ^{13}C-Substitution keine Veränderung; sie wird daher der ν_1-Schwingung

+) Die ^{13}C-Banden konnten nur bei den ^{13}C-substituierten Präparaten beobachtet werden.

zugeordnet. In der β-Modifikation des Na_2CS_3 kommt dem Thiocarbonation somit die Lagesymmetrie C_{3v}, C_3, C_{2v}, C_2 oder C_s zu. Da eine Aufspaltung der ν_3- bzw. ν_4-Bande nicht beobachtet werden konnte, sind die beiden Lagesymmetrien C_{3v} und C_3 nicht auszuschließen.

Der Vergleich der eigenen Untersuchungen am α-Na_2CS_3 mit den von S. Pelloux und J. Roger[61] sowie von E. Philippot[60] publizierten IR-Daten zeigt, daß von diesen Autoren offensichtlich die α-Modifikation untersucht worden war. So kann die Bandenlage und Zuordnung der ν_2 bestätigt werden. Auch die Lage der ν_3 kann auf Grund der eigenen Untersuchungen bestätigt werden, nicht jedoch deren Aufspaltung. Im Gegensatz zu S. Pelloux und J. Roger konnte die bei 815 cm^{-1} beobachtete Bande zugeordnet werden. Ebenso wurde erstmals die Lage der ν_4 ermittelt. Die ν_1-Schwingungsbande ist bisher noch nicht beobachtet worden.

5. Die Anwendung der Produktregel von Teller und Redlich auf die ^{13}C-substituierte α- und β-Modifikation des wasserfreien Natriumthiocarbonats

Beim α- und β-Natriumthiocarbonat treten bei der ^{13}C-Substitution (40% ^{13}C, 60% ^{12}C) als isotope Banden jeweils die $\nu_2(^{13}C)$ und $\nu_3(^{13}C)$ auf. Ob bei den wasserfreien Natriumthiocarbonatmodifikationen eine Isotopenverschiebung der der Rasse E' angehörenden ν_4 auftritt, konnte wegen der Absorption des Nujols in dem in Frage kommenden Bereich nicht entschieden werden. In Analogie zu den bisher untersuchten Carbonaten und Thiocarbonaten kann jedoch angenommen

werden, daß die gesamte Isotopenverschiebung ebenfalls der der Rasse E' zugehörigen ν_3-Schwingung zukommt. Es ergeben sich folgende gemessenen und nach Teller und Redlich berechneten Frequenzverhältnisse:

Tabelle 19

	$\frac{\nu_2(^{13}C)}{\nu_2(^{12}C)}$	$\frac{\nu_3(^{13}C)}{\nu_3(^{12}C)}$
Frequenzverhältnisse nach Teller und Redlich	0,965	0,965
α-Na_2CS_3 (40% ^{13}C, 60% ^{12}C)	0,967	0,961
Abweichung von berechnetem Verhältnis	0,28%	0,41%
β-Na_2CS_3 (40% ^{13}C, 60% ^{12}C)	0,963	0,956
Abweichung von berechnetem Verhältnis	0,28%	0,93%

Sowohl bei der ν_2-Schwingung beider Natriumthiocarbonatmodifikationen als auch bei der ν_3 des α-Na_2CS_3 können intermolekulare Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. Bei der ν_3 der β-Modifikation liegt das gemessene Frequenzverhältnis mit 0,956 nur geringfügig außerhalb der durch die ν_3-Bandenbreite gegebenen Toleranz. Eine sehr schwache Kopplungswechselwirkung bei der ν_3-Schwingung des β-Na_2CS_3 kann daher angenommen werden. Der eindeutige Nachweis dieser Schwingungskopplung wäre jedoch erst durch ^{14}C-Substitution der β-Modifikation des Natriumthiocarbonats möglich.

6. Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Natriumthiocarbonat-Bihydrat

Auf Grund infrarotspektroskopischer Untersuchungen am $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ wurden von A.Müller und B.Krebs[46] sowie von E. Philippot[60] die ermittelten Banden wie folgt zugeordnet:

A. Müller, B. Krebs	E. Philippot
	915 cm^{-1} — ν_3
520 cm^{-1} — ν_1	522 cm^{-1} — ν_1
485 cm^{-1} — ν_2	498 cm^{-1} — ν_2

Die Abbildungen 45 und 46 (Seite 97) zeigen die IR-Spektren eigener Natriumthiocarbonat-Bihydratpräparate mit ^{12}C und ^{13}C. Das mit Cu K_α-Strahlung aufgenommene Röntgendiagramm eines solchen Präparates zeigt Abbildung 44, wobei die d-Werte den von M. Maurin[57] sowie von E. Philippot und M. Ribes[58] publizierten Daten entsprechen. Der bei $2\vartheta = 26^\circ$ auftretende starke Reflex wurde durch die verwendete Folie verursacht.

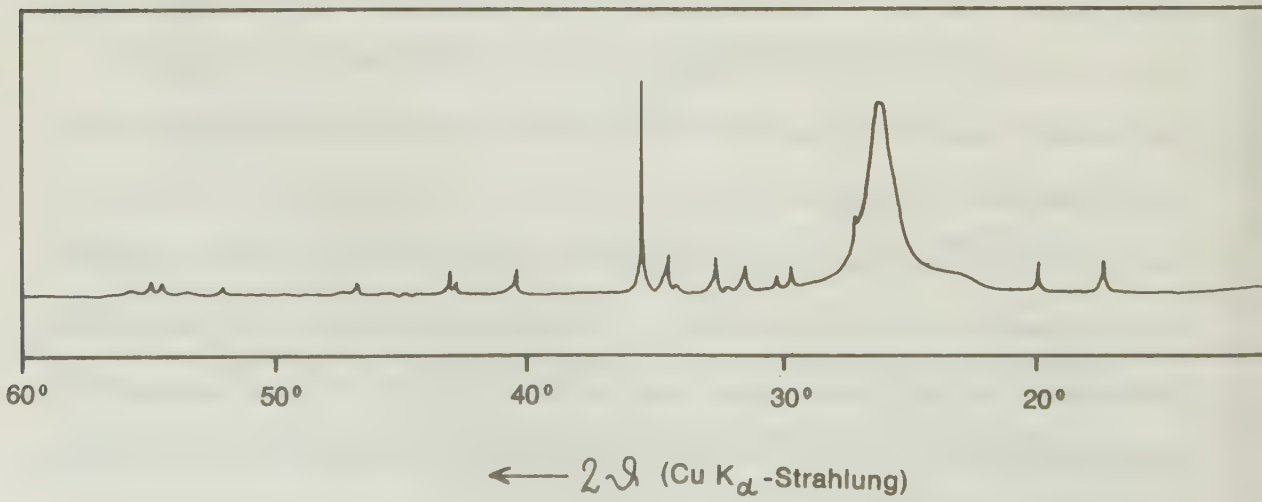


Abbildung 44
$Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$

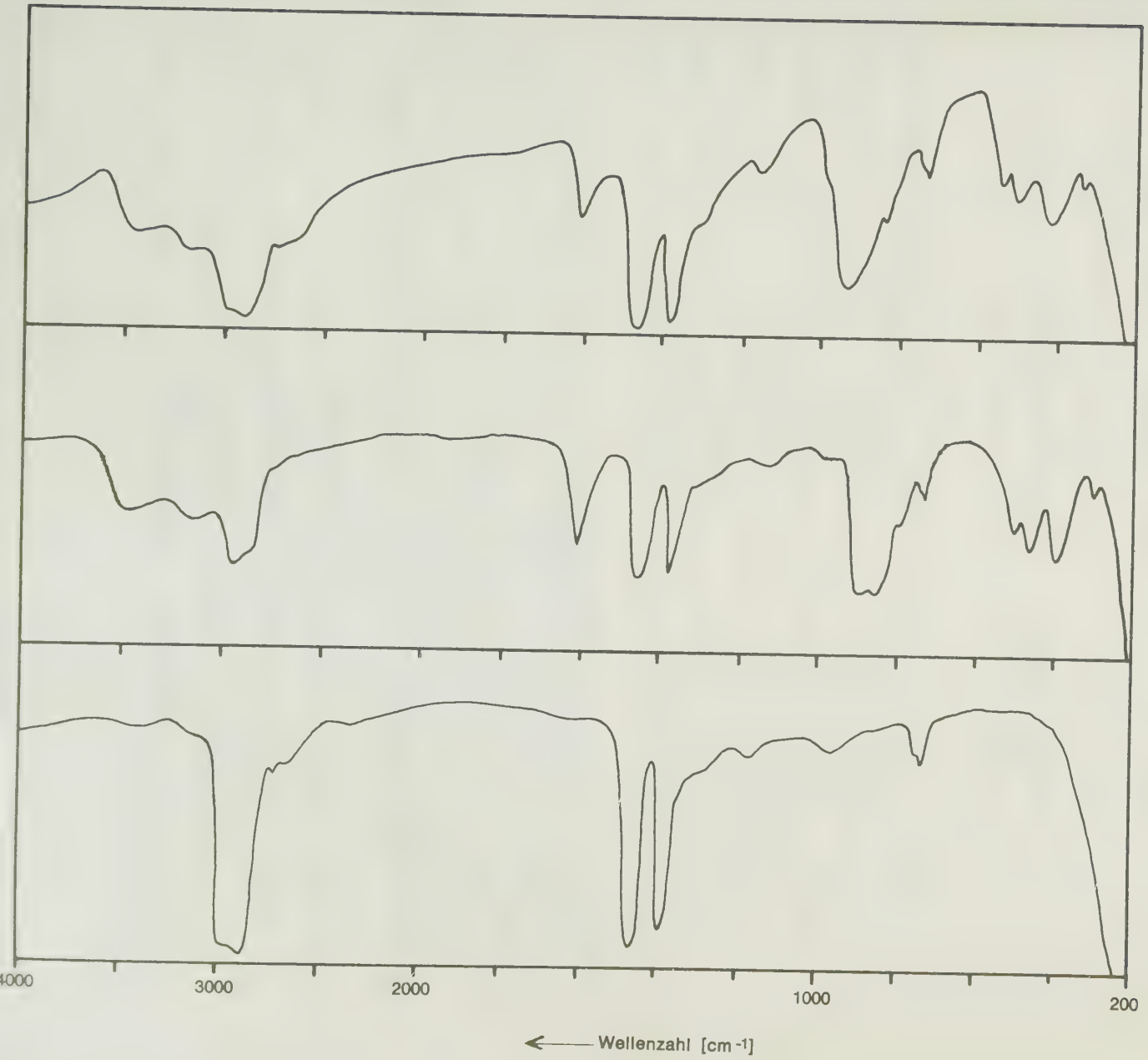


Abbildung 45
$Na_2{}^{13}CS_3 \cdot 2\,H_2O$ in Nujol

Abbildung 46
$Na_2{}^{13}CS_3 \cdot 2\,H_2O$ in Nujol
(40% ^{13}C, 60% ^{12}C)

Abbildung 47
Nujol

Die aus den infrarotspektroskopischen Untersuchungen am $Na_2{}^{12}CS_3 \cdot 2H_2O$ und $Na_2{}^{13}CS_3 \cdot 2H_2O$ (40% ^{13}C, 60% ^{12}C) sich ergebenden Bandenlagen sind in Tabelle 20 zusammengefaßt. Aus Abbildung 47 sind die Banden des als Suspensionsmittel verwendeten Nujols ersichtlich, die in Tabelle 20 nicht aufgeführt werden.

Tabelle 20

$Na_2{}^{12}CS_3 \cdot 2H_2O$	$Na_2{}^{13}CS_3 \cdot 2H_2O$ (40% ^{13}C, 60% ^{12}C)
3420 cm^{-1} ± 10 cm^{-1} (m.)	3420 cm^{-1} ± 10 cm^{-1} (m.)
3150 cm^{-1} ± 20 cm^{-1} (m.)	3150 cm^{-1} ± 20 cm^{-1} (m.)
1598 cm^{-1} (st.)	1598 cm^{-1} (st.)
910 cm^{-1} (st.)	910 cm^{-1} (st.)
	881 cm^{-1} (st.)
821 cm^{-1} (schw.)	821 cm^{-1} (Schulter)
519 cm^{-1} (st.)	519 cm^{-1} (st.)
486 cm^{-1} (st.)	486 cm^{-1} (st.)
400 cm^{-1} (st.)	400 cm^{-1} (st.)
313 cm^{-1} (m.)	313 cm^{-1} (m.)

Infolge der Bandenlagen, Intensitäten und Bandenverschiebungen bei der ^{13}C-Substitution des Natriumthiocarbonat-Bihydrats können einige der beobachteten Banden analog den Banden anderer Thiocarbonatspektren den Schwingungen des Thiocarbonations wie folgt zugeordnet werden:

$$\nu_3(^{12}C) \text{ — } 910 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_3(^{13}C) \text{ — } 881 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_4 \text{ — } 313 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_1 + \nu_4 \text{ — } 821 \text{ cm}^{-1}$$

Als einzige isotope Bande tritt die $\nu_3(^{13}C)$ im IR-Spektrum des $Na_2{}^{13}CS_3 \cdot 2H_2O$ auf. Keine der drei starken im Bereich von 400 cm^{-1} bis 519 cm^{-1} beobachteten Banden kann deshalb der ν_2-Schwingung des Thiocarbonations zugeordnet werden. ν_4 wie auch $\nu_1 + \nu_4$ zeigen ebenfalls keine Isotopenverschiebung. Aus der Lage dieser Banden errechnet sich die Lage der ν_1 zu 508 cm^{-1}. Da das Frequenzverhältnis $\nu_3\,(^{13}C) : \nu_3\,(^{12}C) = 0{,}968$ nur um 0,31% vom berechneten Verhältnis abweicht, kann eine Kopplung der ν_3 beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ ausgeschlossen werden.

7. Die D_2O- und $H_2{}^{18}O$-Substitution beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$

Das IR-Spektrum des $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ unterscheidet sich durch das Auftreten mehrerer Banden grundsätzlich von den IR-Spektren anderer nicht kristallwasserhaltiger Thiocarbonate. Da diese Banden offensichtlich durch den Gehalt an Kristallwasser verursacht werden, wurde H_2O im $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ durch D_2O bzw. $H_2{}^{18}O$ substituiert. Zur Präparation des $Na_2CS_3 \cdot 2D_2O$ bzw. $Na_2CS_3 \cdot 2H_2{}^{18}O$ wurde folgende Methode ausgearbeitet: Einige Kristalle von wasserfreiem Na_2CS_3 wurden in zwei bis drei Tropfen D_2O (50% D_2O, 50% H_2O) bzw. $H_2{}^{18}O$ (20% $H_2{}^{18}O$, 80% $H_2{}^{16}O$) aufgelöst und in einen mit P_2O_5 versehenen Vakuumexsiccator gebracht. Nach zwei Stunden wurden in Abständen von etwa 15 Minuten Proben entnommen und davon IR-Spektren angefertigt. Der Vergleich der aufgenommenen IR-Spektren mit den bereits bekannten Spektren des Bihydrats erlaubte die Ermittlung der IR-Spektren des $Na_2CS_3 \cdot 2D_2O$ bzw. $Na_2CS_3 \cdot 2H_2{}^{18}O$. Neben dem IR-Spektrum des $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ sind die IR-Spektren von $Na_2CS_3 \cdot 2D_2O$ und $Na_2CS_3 \cdot 2H_2{}^{18}O$ auf Seite 100 abgebildet. Während beim

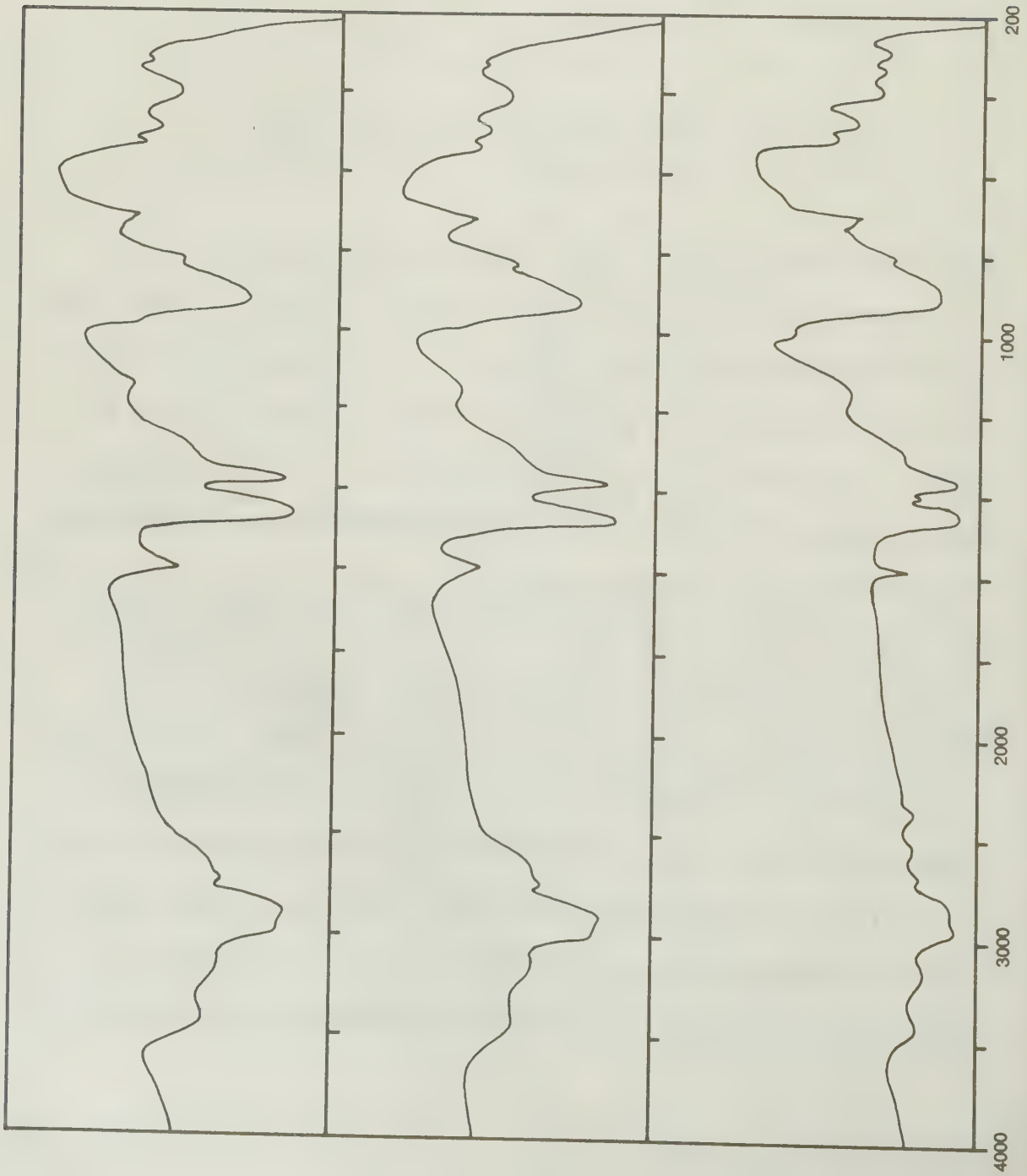


Abbildung 48
$Na_2{}^{13}CS_3 \cdot 2\,H_2O$ in Nujol
Abbildung 49
$Na_2{}^{13}CS_3 \cdot 2\,H_2{}^{18}O$ in Nujol
Abbildung 50
$Na_2CS_3 \cdot 2\,D_2O$ in Nujol
4000
3000
2000
1000
200
Wellenzahl [cm^{-1}]

$Na_2CS_3 \cdot 2H_2{}^{18}O$ keine meßbare Isotopenverschiebung auftritt, konnten bei dem deuterierten Präparat einige Isotopenverschiebungen beobachtet werden. In Tabelle 21 sind die Lagen der Bandenmaxima von $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ und $Na_2CS_3 \cdot 2D_2O$ gegenübergestellt.

Tabelle 21

$Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$	$Na_2CS_3 \cdot 2D_2O$
3420 cm^{-1} $\pm$ 10 cm^{-1} (m.)	3420 cm^{-1} $\pm$ 10 cm^{-1} (m.)
3150 cm^{-1} $\pm$ 20 cm^{-1} (m.)	3150 cm^{-1} $\pm$ 20 cm^{-1} (m.)
	2560 cm^{-1} $\pm$ 20 cm^{-1} (m.)
	2390 cm^{-1} $\pm$ 10 cm^{-1} (m.)
1598 cm^{-1} (st.)	1598 cm^{-1} (st.)
	1405 cm^{-1} (st.)
910 cm^{-1} (st.)	910 cm^{-1} (st.)
821 cm^{-1} (schw.)	821 cm^{-1} (Schulter)
519 cm^{-1} (st.)	519 cm^{-1} (st.)
486 cm^{-1} (st.)	486 cm^{-1} (st.)
400 cm^{-1} (st.)	400 cm^{-1} (st.)
	345 cm^{-1} (st.)
313 cm^{-1} (m.)	
	312 cm^{-1} (st.)

8. Die Lage der Grundschwingungen des Wassers im $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ und der H_2O - S-Abstand

Das freie Wassermolekül zeigt 3n - 6 = 3 Normalschwingungen. Wie aus den Schwingungsbildern (Abbildung 51, Seite 103) hervorgeht, handelt es sich bei der ν_1 um eine symmetrische Valenzschwingung. Die ν_2 ist eine symmetrische Deformationsschwingung und die ν_3 eine antisymmetrische Valenzschwingung.[63] Da während diesen Schwingungen eine Dipolmomentänderung stattfindet, sind alle drei Molekülschwingungen IR-aktiv. Im IR-Spektrum des freien Wassermoleküls weisen nach O. Glemser[62] die Schwingungsbanden folgende Lagen auf:

$$\nu_1 \text{ —— } 3651{,}7 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_2 \text{ —— } 1595{,}0 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_3 \text{ —— } 3755{,}8 \text{ cm}^{-1}$$

Geht man zu flüssigem Wasser oder Eis über, so beobachtet man nur noch eine breite, infolge der Wasserstoffbrückenbindung verschobene Valenzbande[64]. Liegt eine Wasserstoffbrücke gemäß $O_I—H\cdots O_{II}$ vor, so erfährt das Wasserstoffatom unter dem Einfluß von O_{II} eine zusätzliche Kraft. Dadurch wird die OH-Valenzbande nach längeren Wellen hin verschoben. Ist das Wasser im Gitter von Salzen als Kristallwasser eingebaut, so treten Valenzschwingungsbanden und Deformationsschwingungsbanden ebenso im IR-Spektrum der Salzhydrate auf. Die Wechselwirkung mit dem Gitter, zum Beispiel durch Wasserstoffbrücken, ergibt auch hier eine Verschiebung der Frequenzen. Da das IR-Spektrum des $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ bei 3420 cm^{-1}, 3150 cm^{-1} und 1598 cm^{-1} mittelstarke bis starke Schwingungsbanden aufweist, die durch Deuterierung eine Isotopenverschiebung erfahren, können diese Banden der Valenzschwingung und der Deformationsschwingung des Kristallwassers zugeordnet werden.

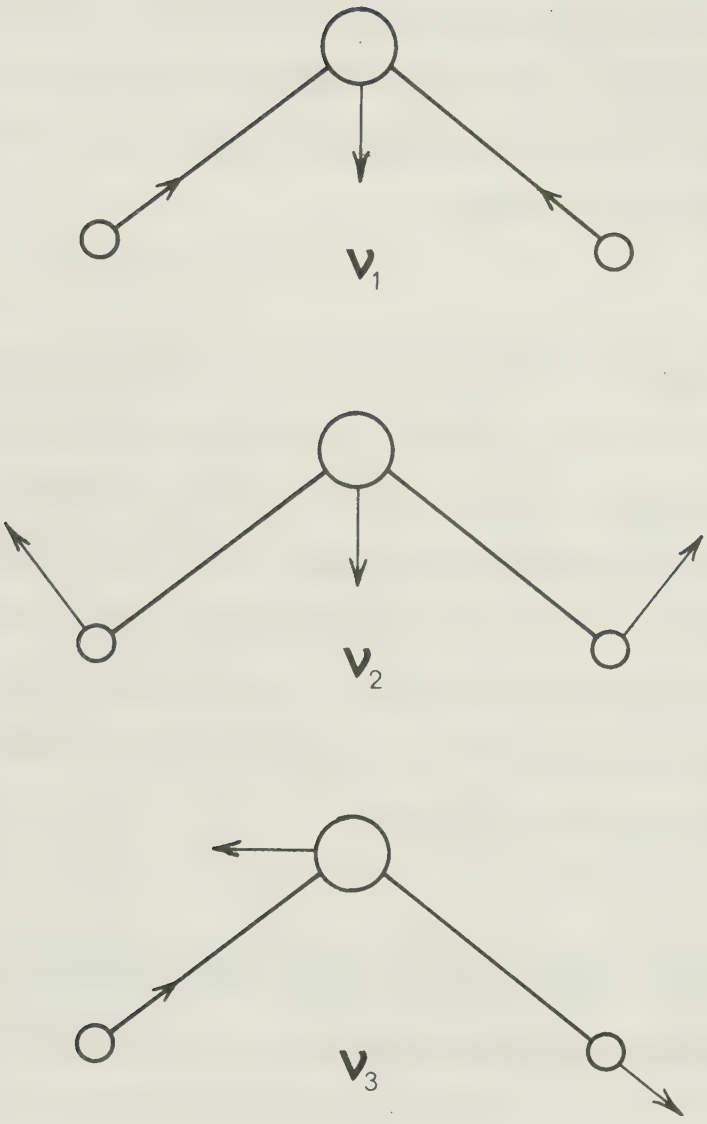


Abbildung 51
Normalschwingungen des H_2O-Moleküls

Da eine Aufspaltung der OH-Valenzbande vorliegt (3420 cm^{-1}, 3150 cm^{-1}), muß nach Glemser und Hartert[65] angenommen werden, daß beim Natriumthiocarbonat-Bihydrat in der Elementarzelle zwei kristallographisch verschiedene Wassermoleküle auftreten.

Wie der Vergleich der H_2O-Schwingungsbanden mit den Schwingungsbanden des freien Wassermoleküls zeigt, wurde die Deformationsschwingung ν_2 durch die Bindung des Wassers im $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ nur wenig beeinflußt. Die Lagen der OH-Valenzschwingungsbanden zeigen dagegen eine starke Verschiebung gegenüber den Valenzschwingungsbanden des freien Wassermoleküls. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den Untersuchungsergebnissen von Glemser und Hartert[66], die Untersuchungen an einer großen Zahl von Salzhydraten durchführten.

Wie Hartert und Glemser[67] zeigen konnten, ist die OH-Valenzschwingung beim Auftreten einer Wasserstoffbrückenbindung in kristallisierten Hydroxyden nur vom O - O-Abstand abhängig. Als die Messungen auf zahlreiche kristallisierte Salzhydrate ausgedehnt wurden, zeigte sich, daß auch hier die Verschiebung der OH-Absorption eindeutig vom H_2O - O-Abstand abhängt. Je stärker die Wasserstoffbrückenbindung ist, um so kürzer wird der O - O-Abstand und um so langwelliger muß die Valenzbande liegen. In Abbildung 52 (Seite 105) ist ν_{OH} gegen den H_2O - O-Abstand aufgetragen. Der von der Kurve beschriebene Zusammenhang wurde von O. Glemser und E. Hartert[65] empirisch ermittelt. Zur Bestimmung der H_2O - Anion-Abstände konnte dieser Zusammenhang auch auf Hydrate von Metallhalogeniden sowie auf das Schlippesche Salz $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ übertragen werden, indem die jeweiligen fiktiven "H_2O - O-Abstände"

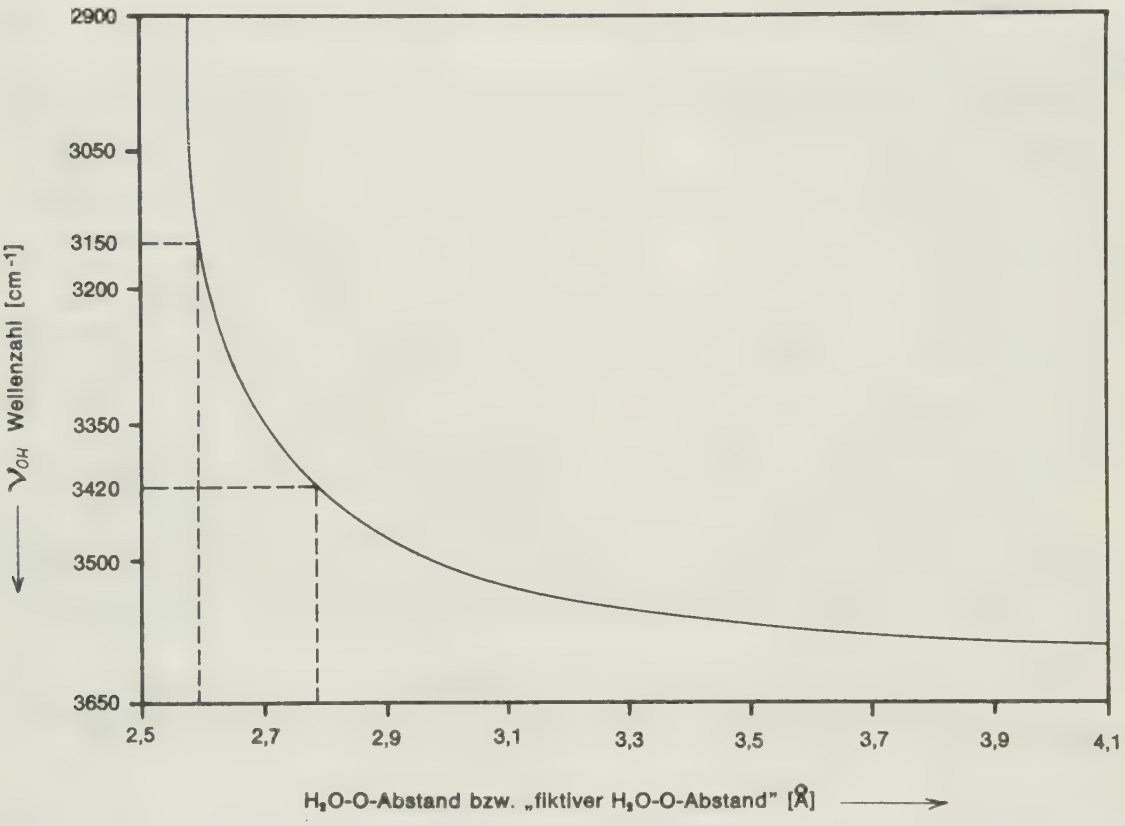


Abbildung 52
Abhängigkeit des H_2O-O-Abstandes
bzw. des „fiktiven H_2O-O-Abstandes"
von der Wellenlänge der OH-Absorption
nach
O. Glemser und E. Hartert[65])

ermittelt und die Differenzen der Ionenradien berücksichtigt wurden. Die infrarotspektroskopisch ermittelten Abstände stimmten gut mit den röntgenographisch ermittelten Abständen überein.

Da Salze schwacher Säuren besonders stark zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken neigen, kann vorausgesetzt werden, daß im $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ OH - S-Brücken vorliegen. Auch die relativ langwelligen OH-Valenzbanden deuten auf derartige Wasserstoffbrücken hin. Zieht man den von Glemser und Hartert ermittelten Zusammenhang zur Berechnung des H_2O - S-Abstandes im $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ heran, so erhält man aus ν_{OH} = 3420 cm^{-1} $\pm$ 10 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} $\pm$ 20 cm^{-1} fiktive "H_2O - O-Abstände" von 2,78 Å $\pm$ 0,01 Å und 2,59 Å $\pm$ 0,01 Å. Addiert man hierzu die Radiendifferenz Schwefel - Sauerstoff von 0,42 Å so ergeben sich für die beiden kristallographisch verschiedenen H_2O-Moleküle H_2O - S-Abstände von 3,20 Å $\pm$ 0,01 Å und 3,01 Å $\pm$ 0,01 Å.

Hydrate anderer Thiosalze weisen ähnliche H_2O - S-Abstände auf. So wurden beispielsweise beim Schlippeschen Salz aus röntgenographischen Strukturdaten H_2O - S-Abstände von 3,13 A, 3,15 Å und 3,18 Å ermittelt. Da hier Wasserstoffbrücken vorliegen, kann in einem Falle beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ infolge eines noch geringeren H_2O - S-Abstandes auf eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung als beim Schlippeschen Salz geschlossen werden.

9. Gehemmte Rotationen des Wassermoleküls beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$

Das IR-Spektrum des $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ weist bei 519 cm^{-1}, 486 cm^{-1} und 400 cm^{-1} starke Absorptionsbanden auf. Bei zwei dieser Banden konnte im Falle der Deuterierung eine Isotopenverschiebung nach 345 cm^{-1} und 312 cm^{-1} beobachtet werden. Solche in diesem Bereich des IR-Spektrums durch Kristallwasser hervorgerufene Banden sind nach Nakamoto[68] auf gehemmte Rotationen der Wassermoleküle zurückzuführen. Bei Hydraten von Alkali-und Erdalkalihalogeniden treten nach van der Elsken und Robinson[69] solche durch gehemmte Rotationen verursachte Banden im Bereich zwischen 300 und 600 cm^{-1} auf. Aussagen, inwieweit es sich bei den gehemmten Rotationen, die beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ auftreten, um echte Rotationsbewegungen handelt, oder aber eher um Oszillationen der H-Atome, können mit Hilfe der folgenden Betrachtung gemacht werden:

Für die Rotationswellenzahl $\tilde{\nu}$ eines Moleküls gilt die Beziehung

$$\tilde{\nu} = \frac{h}{4\pi^2 I c} (j + 1) \quad 28)$$

wobei h für das Plancksche Wirkungsquantum und j für die Rotationsquantenzahl steht. I ist das Trägheitsmoment der jeweiligen Drehachse und c die Lichtgeschwindigkeit. Aus Symmetriegründen liegt der Dipol des Wassermoleküls in der Figurenachse. Der Dipol wird daher bei einer Rotation um diese Achse nicht periodisch verändert. Im Gegensatz zu dieser Rotation sind die um die Figurenachse senkrechten Achsen IR-aktiv. Da beim Einbau von H_2O in das Gitter eines Salzes durch den Einfluß des Kristallfeldes oder der Wasserstoffbrücken die Rotation um die Figurenachse sicher nicht zu starken Absorptionsbanden im Infraroten führen kann, soll diese Rotation unberücksichtigt

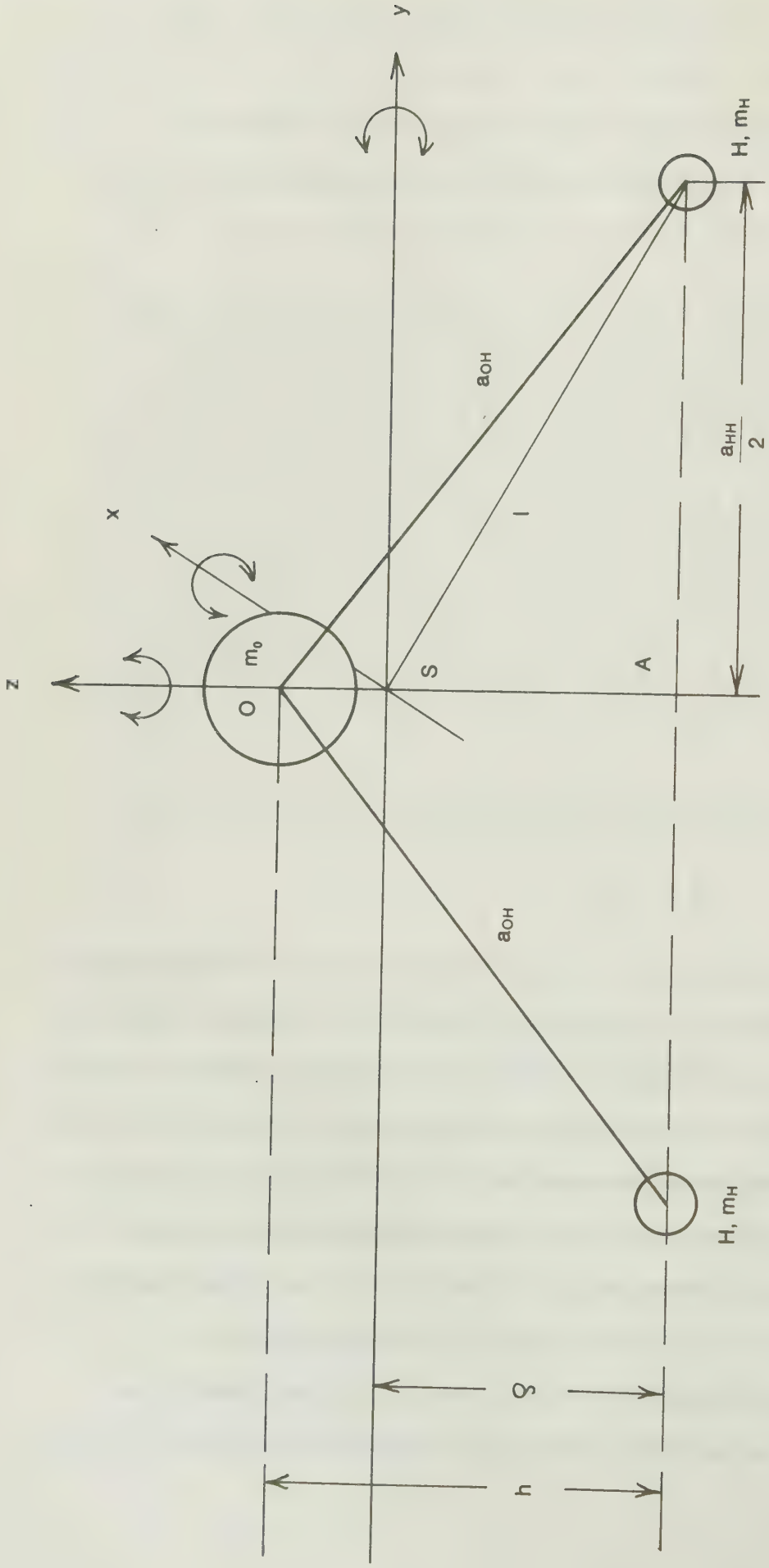


Abbildung 53
Schematisiertes H_2O-Molekül
im kartesischen Koordinatensystem

bleiben. Die Trägheitsmomente der zur Figurenachse senkrechten Achsen ergeben sich aus Abbildung 53 (Seite 108) wie folgt:
Es gilt allgemein für das Trägheitsmoment $I = \sum m_i \cdot \varrho_i^2$. Ist ϱ der Abstand des Schwerpunktes S vom Punkt A, h das Lot vom Sauerstoffatom auf die Verbindung der beiden Wasserstoffatome und m_H bzw. m_O die Masse eines H-Atomes bzw. eines Sauerstoffatomes, so gilt für die Drehung um die y-Achse:

$$I_y = 2\, m_H \cdot \varrho^2 + m_O\, (h - \varrho)^2$$

Für die Drehung um die x-Achse ergibt sich:

$$I_x = m_O\, (h - \varrho)^2 + 2\, m_H \cdot l^2$$

Hierin ist l die Verbindung vom Schwerpunkt S zu einem der beiden H-Atome. Es gilt die Beziehung $l^2 = \frac{a_{HH}^2}{4} + \varrho^2$, wobei a_{HH} für den Abstand der H-Atome steht. Es ergibt sich somit für I_x:

$$I_x = m_O\, (h - \varrho)^2 + \frac{1}{2}\, m_H\, a_{HH}^2 + 2\, m_H\, \varrho^2$$

Ist a_{OH} der Bindungsabstand Sauerstoff - Wasserstoff, so können die Größen h und ϱ aus folgenden Beziehungen ermittelt werden:

$$h = \sqrt{a_{OH}^2 - \frac{a_{HH}^2}{4}}$$

Nach dem Momentensatz gilt außerdem $m_O(h - \varrho) = 2\, m_H \cdot \varrho$
Hieraus folgt:

$$\varrho = \frac{m_O\, h}{2\, m_H + m_O} = \frac{m_O}{2\, m_H + m_O} \sqrt{a_{OH}^2 - \frac{a_{HH}^2}{4}}$$

Es ist

$a_{OH} = 0{,}96$ Å [70] H-Atom: $1{,}673 \cdot 10^{-24}$ g [71]

$a_{HH} = 1{,}52$ Å [70] ^{16}O-Atom: $26{,}768 \cdot 10^{-24}$ g +)

Für die Trägheitsmomente des H_2O und D_2O ergeben sich somit folgende absoluten Werte:

$$I_{y_{H_2O}} = 1{,}00 \cdot 10^{-40}\ g \cdot cm^2$$

$$I_{y_{D_2O}} = 1{,}80 \cdot 10^{-40}\ g \cdot cm^2$$

$$I_{x_{H_2O}} = 2{,}93 \cdot 10^{-40}\ g \cdot cm^2$$

$$I_{x_{D_2O}} = 5{,}68 \cdot 10^{-40}\ g \cdot cm^2$$

Nach der auf Seite 107 formulierten Gleichung für die Rotationswellenzahl $\tilde{\nu}$ eines Moleküls ergeben sich mit Hilfe der berechneten Trägheitsmomente für die x- und y-Achse des H_2O- bzw. D_2O-Moleküls folgende Frequenz- bzw. Wellenzahlenverhältnisse:

$$\frac{\tilde{\nu}_{y_{H_2O}}}{\tilde{\nu}_{y_{D_2O}}} = \frac{I_{y_{D_2O}}}{I_{y_{H_2O}}} = \frac{1{,}80 \cdot 10^{-40}}{1{,}00 \cdot 10^{-40}} = 1{,}80$$

$$\frac{\tilde{\nu}_{x_{H_2O}}}{\tilde{\nu}_{x_{D_2O}}} = \frac{I_{x_{D_2O}}}{I_{x_{H_2O}}} = \frac{5{,}68 \cdot 10^{-40}}{2{,}93 \cdot 10^{-40}} = 1{,}94$$

+) Das ^{16}O-Atom ist zu 99,76% im natürlichen Isotopengemisch enthalten [71].

Entsprechen die beiden beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ bei 519 cm^{-1} und 486 cm^{-1} liegenden Banden den Banden mit den Lagen 345 cm^{-1} und 312 cm^{-1} bei dem deuterierten Präparat, so ergeben sich die Frequenzverhältnisse zu 519 : 345 = 1,50 und 486 : 312 = 1,56. Da diese Verhältnisse eher dem Verhältnis $\sqrt{2}$: 1 = 1,41 entsprechen, das sich bei der Annahme von harmonischen Schwingungen der H- bzw. D-Atome ergibt, können echte Rotationen der H_2O-Moleküle ausgeschlossen werden. Auch van der Elsken und Robinson[69] konnten bei Hydraten von Alkali- und Erdalkalihalogeniden zeigen, daß in den untersuchten Fällen gehemmte Rotationen sich wie Schwingungen verhalten. Eine weitere starke Absorptionsbande weist das Natriumthiocarbonat-Bihydrat bei 400 cm^{-1} auf. Obwohl bei der Deuterierung hier keine Bandenverschiebung beobachtet wurde, muß auf Grund der bisherigen Untersuchungen an Thiocarbonaten auch diese Bande einer gehemmten Rotation zugeordnet werden. Möglicherweise liegt die entsprechende Absorptionsbande des deuterierten Präparates außerhalb des zugänglichen Meßbereiches. In den IR-Spektren von Hydraten der Alkali- bzw. Erdalkalihalogenide treten im Bereich von 300 bis 600 cm^{-1} im allgemeinen vier Banden auf, wenn im betreffenden Hydrat die Wassermoleküle auf zwei verschiedene Arten gebunden sind. Treten in einem solchen Hydrat nur kristallographisch einheitliche Wassermoleküle auf, so wurden zwei Banden beobachtet. Nimmt man beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ eine zufällige Entartung zweier gehemmter Rotationen an, so enthält das Bihydrat des Natriumthiocarbonats in Analogie zu diesen Untersuchungsergebnissen zwei kristallographisch verschiedene Wassermoleküle in der Elementarzelle gemäß

$$CS_3^{2-} \cdots\cdots H—O—H \cdots\cdots CS_3^{2-} \quad \text{und}$$

$$CS_3^{2-} \cdots\cdots H—O—H \cdots\cdots OH_2$$

Bereits auf Grund der beiden beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ auftretenden OH-Valenzbanden wurde auf zwei kristallographisch verschiedene Wassermoleküle in der Elementarzelle geschlossen. Somit konnte dieses Untersuchungsergebnis durch weitere Befunde bestätigt werden.

Auf Grund der eigenen Untersuchungen am $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ sind die von A. Müller und B. Krebs[46] sowie von E. Philippot[60] publizierten IR-Daten nicht bestätigt worden. Offenbar wurde von diesen Autoren nicht das Bihydrat des Na_2CS_3, sondern wasserfreies Na_2CS_3 untersucht. Abschließend können die Banden des $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ wie folgt zugeordnet werden:

3420 cm^{-1} ± 10 cm^{-1} (m.)	——	ν_{HOH}
3150 cm^{-1} ± 20 cm^{-1} (m.)	——	ν_{HOH}
1598 cm^{-1} (st.)	——	δ_{HOH}
910 cm^{-1} (st.)	——	ν_3
821 cm^{-1} (schw.)	——	$\nu_1 + \nu_4$
519 cm^{-1} (st.)	——	gehemmte Rotationen
486 cm^{-1} (st.)	——	gehemmte Rotationen
400 cm^{-1} (st.)	——	gehemmte Rotationen
313 cm^{-1} (m.)	——	ν_4

XIII Kristallfeldeffekte und intermolekulare Wechselwirkungen bei Thiocarbonaten

Intermolekulare Wechselwirkungen konnten bei der ν_{3a} und ν_{3b} der Modifikation A des Bleithiocarbonats, jeweils bei der ν_{3b} der Modifikation B des Bleithiocarbonats und des $CdCS_3$ sowie bei der ν_3 der β-Modifikation des Na_2CS_3 nachgewiesen werden. In Tabelle 22 sind neben den gemessenen Lagen der Fundamentalschwingungen des Thiocarbonations in den verschiedenen Thiocarbonatkristallen auch die nach Teller und Redlich berechneten Lagen der ^{13}C-Banden angegeben. Während bei beiden Bleithiocarbonatmodifikationen die berechneten Frequenzverhältnisse sich kleiner als die gemessenen ergaben, zeigten $CdCS_3$ und β-Na_2CS_3 geringere Verschiebungen als nach Teller und Redlich berechnet. Auch bei den bezüglich der Kopplungswechselwirkungen von ν_3 und ν_4 untersuchten Carbonaten konnten gegenüber den berechneten Verschiebungen größere und kleinere Frequenzverschiebungen beobachtet werden. Dementsprechend wurden bei Carbonaten Kopplungskonstanten mit negativem und positivem Vorzeichen angenommen[24]. Bei den Untersuchungen an Carbonaten erwies sich die Kopplungswechselwirkung der ν_3 ebenso wie die Kopplungswechselwirkung der ν_2 als abhängig von der Struktur. Ein der out-of-plane-Kopplung analoger Zusammenhang zwischen ν_3-Kopplungsverschiebung und dem C - C-Abstand konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Wie sich bei den Untersuchungen an Thiocarbonaten ergab, sind in den meisten Fällen Kristallfeldeffekte für die Bandenlagen entscheidend. Alle untersuchten Thiocarbonate zeigten keine Schwingungskopplung der ν_2. Trotzdem treten hier beträchtliche Bandenverschiebungen auf.

Tabelle 22

Bandenlagen $\left[cm^{-1}\right]$

	ν_1	$\nu_2(^{12}C)$	$\nu_2(^{13}C)$	$\nu_2(^{13}C)$ (ber.)	$\nu_3(^{12}C)$	$\nu_3(^{13}C)$	$\nu_3(^{13}C)$ (ber.)	ν_4
$BaCS_3$	508	517	500	499	946, 911	914, 880	913, 879	329 , 320
Tl_2CS_3	497 (ber.)	493	476	476	890	860	859	312
$PbCS_3$ Mod. A	507	488	472	471	940, 888	922, 868	907, 857	327, 310
$PbCS_3$ Mod. B	505	481	465	464	939, 871	908, 851	906, 840	327, 313
$CdCS_3$	510	484	467	467	952, 896	921, 855	918, 865	371, 361
α-Na_2CS_3	500 (ber.)	509	492	491	900	865	868	315
β-Na_2CS_3	500	515	496	497	900	860	868	325
$Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$	508 (ber.)	-	-	-	910	881	878	313

Sie sind jedoch nicht auf eine direkte Kopplung der Anionen zurückzuführen, da der Einbau schwerer Isotope, wie Tabelle 22 zeigt, keine durch Entkopplung verursachten Abweichungen von den für ungestörte Thiocarbonationen berechnete Frequenzverschiebungen ergibt. Die Verschiebung der ν_2-Banden dürfte auf Kristallfeldeffekte bzw. auf Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen zurückzuführen sein. Da keine ν_2-Kopplung bei den untersuchten Thiocarbonaten nachgewiesen wurde, ist eine räumliche Trennung der Thiocarbonationen in Richtung der ν_2-Schwingungsbewegung zu erwarten. Es können demnach keine Strukturen mit einer engen Nachbarschaft der Anionen in dieser Richtung vorliegen, wie zum Beispiel in Aragonitstrukturen, in der Struktur des $LiCO_3$ oder des $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. Bei koplanar übereinander angeordneten Carbonationen findet nach Sterzel[21] keine ν_2-Schwingungskopplung mehr statt, wenn der C - C-Abstand mindestens 4,1 Å beträgt. Nach G.Nagarajan und A. Müller[72] sind die mittleren Schwingungsamplituden und damit auch die für eine Kopplung entscheidenden, maximalen Schwingungsamplituden des Thiocarbonations größer als die des Carbonations. Liegen die Thiocarbonationen in einem der untersuchten Thiocarbonatkristalle direkt oder nahezu übereinander, so muß daher der C - C-Abstand größer als 4,1 Å sein.

XIV Untersuchungen zur Struktur von Bariumthiocarbonat

Untersuchungen zur Struktur von $BaCS_3$ wurden bereits von Krebs, Gattow und Müller[43] durchgeführt. Dazu wurde $BaCS_3$ durch Unterschichten einer verdünnten $Ba(SH)_2$-Lösung mit CS_2 hergestellt. Unter der Annahme, daß Einkristalle vorlagen, fertigten Krebs, Gattow und Müller Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen an. Danach kristallisiert $BaCS_3$ hexagonal mit den Gitterkonstanten $a = 6{,}54 \pm 0{,}02$ Å und $c = 19{,}97 \pm 0{,}04$ Å. Mit Hilfe der pyknometrisch bestimmten Dichte ergab sich ein Zellinhalt von sechs Formeleinheiten. Philippot und Maurin[34)41)] untersuchten das Pulverdiagramm des $BaCS_3$ und ermittelten folgende Gitterparameter:

$$a = 6{,}527 \pm 0{,}008 \text{ Å}, \quad c = 19{,}93 \pm 0{,}04 \text{ Å}$$

Diese Gitterkonstanten konnten auf Grund der eigenen Untersuchungen bestätigt werden. Es wurden dazu Röntgendiagramme mit nickelgefilterter Cu K_α-Strahlung aufgenommen. Für die Röntgenaufnahmen stand ein "Siemens Kristalloflex IV" mit Zählrohrdiffraktometer, Proportionalzähler, Schrittschaltwerk und Zählbetrag - Zeit - Drucker zur Verfügung. Die Intensitäten wurden ab $2\vartheta = 8^\circ$ mit einer Schrittweite von $\Delta 2\vartheta = 0{,}05^\circ$ gemessen und ausgedruckt. Bei 1,2 mm breiter Eintrittsblende und 0,4 mm breiter Zählrohrblende wurden für jeden Winkelwert die Impulse eine Minute lang ausgezählt und zur Ermittlung der Reflexintensitäten jeweils der linear interpolierte Untergrund abgezogen. Die Reproduzierbarkeit der Reflexlagen und Reflexintensitäten konnte an Hand der Röntgenaufnahmen zweier Präparate überprüft werden.

Für ein hexagonales Gitter gilt die Beziehung

$$\sin^2\vartheta = \frac{1}{3}\frac{\lambda^2}{a^2}\left(h^2 + hk + l^2\right) + \frac{\lambda^2}{4}\frac{l^2}{c^2} \qquad 73)$$

wobei $\lambda_{Cu\ K_\alpha}$ = 1,5405 Å ist. Mit Hilfe der von Philippot und Maurin publizierten Gitterparameter ließ sich das Röntgendiagramm des $BaCS_3$ gemäß Tabelle 23 indizieren. Neben den Reflexlagen, den Indizes und den gemessenen sowie berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten sind in Tabelle 23 auch die Reflexintensitäten, normiert nach dem stärksten Reflex, angegeben.

Tabelle 23

2ϑ(Cu K_α)	$\sin^2\vartheta$ gemessen	h k l	$\sin^2\vartheta$ berechnet	I/I_o
15,64	185,1	100	185,6	71
16,19	198,0	101	200,6	
17,89	241,5	102	245,4	4
20,49	316,0	103	320,0	24
21,34	342,8	-	-	3
21,64	352,4	-	-	3
23,99	431,6	104	424,5	15
26,84	538,6	006	537,5	103
27,29	556,1	110; 105	557,0; 558,8	
27,54	566,6	111	571,9	
28,69	613,4	112	616,7	3
29,44	645,6	-	-	3
31,19	722,3	106; 113	723,1; 691,4	3
31,64	743,2	200	742,7	33
31,79	749,6	201	757,6	
32,84	799,1	202; 114	802,4; 795,9	100
34,29	868,5	203	877,1	18
35,49	928,4	115; 107	930,2; 917,2	16
36,44	977,6	204	981,6	50
38,69	1096,8	116	1094,5	5

Fortsetzung Tabelle 23

2ϑ (Cu K_α)	$\sin^2\vartheta$ gemessen	h k l	$\sin^2\vartheta$ berechnet	I/I_o
39,09	1118,7	205	1115,9	2
39,44	1138,5	108	1141,1	2
41,89	1277,3	206; 117	1280,2; 1288,6	26
42,54	1316,0	211	1314,7	
43,14	1351,6	212	1359,5	12
43,64	1381,5	-	-	3
44,54	1436,2	213	1434,2	5
46,24	1541,8	214	1538,7	3
46,69	1569,6	-	-	3
47,79	1640,1	-	-	18
48,44	1683,0	301	1686,0	
49,19	1731,6	302	1730,8	7
50,14	1795,4	-	-	1
51,79	1906,6	304	1910,0	2
55,54	2170,8	-	-	4
56,54	2243,2	221; 2010	2243,1; 2235,7	24
57,04	2279,7	222	2287,9	
59,04	2427,8	311	2428,7	6
59,34	2450,3	224	2467,1	18
60,59	2544,0	313	2548,2	5
61,94	2648,0	314	2652,7	3
66,04	2969,5	400	2970,9	12
68,59	3174,0	-	-	3
72,89	3528,1	320	3527,9	7
73,64	3591,6	322	3587,6	3
77,29	3899,0	410	3899,3	4
93,04	5265,1	422	5258,7	6
98,69	5754,5	510	5756,1	2

Mit Ausnahme von einigen zusätzlich beobachteten schwachen Reflexen können die von Philippot und Maurin publizierten Röntgendaten des $BaCS_3$ bestätigt werden. Die Untersuchungen von Krebs, Müller und Gattow an $BaCS_3$-Kristallen zeigten, daß es sich nicht wie zunächst angenommen um Einkristalle, sondern um submikroskopische Zwillinge bzw. Viellinge von Individuen handelte, entweder einer der beiden hexagonalen enantiomorphen Raumgruppen C_6^2 bzw. C_6^3 oder der beiden enantiomorphen Gruppen D_3^4 bzw. D_3^6. Auf Grund der charakteristischen Auslöschungsbedingungen (bei D_3^4 und D_3^6 00l nur mit l = 3n vorhanden, bei C_6^2 und C_6^3 00l nur mit l = 6n vorhanden) sowie auf Grund der eigenen infrarotspektroskopischen Untersuchungen (Aktivierung der ν_1, Aufhebung der Entartung von ν_3 und ν_4) sind diese Raumgruppen für das $BaCS_3$ möglich. Die vier Raumgruppen enthalten folgende Punktlagen[74]:

D_3^4 : 6(c) x y z , $\bar{y}$ x - y 1/3 + z , y - x $\bar{x}$ 2/3 + z
y x $\bar{z}$, $\bar{x}$ y - x 1/3 - z , x - y $\bar{y}$ 2/3 - z
3(b) x 0 5/6 , 0 x 1/6 , $\bar{x}$ $\bar{x}$ 1/2
3(a) x 0 1/3 , 0 x 2/3 , $\bar{x}$ $\bar{x}$ 0

D_3^6 : entsprechend mit 3_2-Achse

C_6^2 : 6(a) x y z , $\bar{y}$ x - y 1/3 + z, y - x $\bar{x}$ 2/3 + z
$\bar{x}$ $\bar{y}$ 1/2 + z , y y - x 5/6 + z , x - y x 1/6 + z

C_6^3 : entsprechend mit 6_5-Achse

Als Strukturvorschlag wurden von Krebs, Gattow und Müller folgende Besetzungen und Parameter angenommen, wobei die C - S-Bindungen+) etwa in Richtung [110] verlaufen:

+) Bei den eigenen Strukturbetrachtungen wurde ein C - S-Abstand von 1,69 Å 37) zugrunde gelegt.

D_3^4 und D_3^4 :

Ba auf 3(a) und 3(b) mit

$x = 0$

C auf 6(c) mit

$x = 0{,}333;\ y = 0{,}667;\ z = 0{,}083$

S dreifach auf 6(c) mit

$x_1 = 0{,}075;\ y_1 = 0{,}670;\ z_1 = 0{,}083$

$x_2 = 0{,}590;\ y_2 = 0{,}927;\ z_2 = 0{,}083$

$x_3 = 0{,}333;\ y_3 = 0{,}414;\ z_3 = 0{,}083$

C_6^2 und C_6^3 :

Ba auf 6(a) mit

$x = y = z = 0$

C auf 6(a) mit

$x = 0{,}333;\ y = 0{,}667;\ z = 0{,}083$

S dreifach auf 6(a) mit

$x_1 = 0{,}075;\ y_1 = 0{,}670;\ z_1 = 0{,}083$

$x_2 = 0{,}590;\ y_2 = 0{,}927;\ z_2 = 0{,}083$

$x_3 = 0{,}333;\ y_3 = 0{,}414;\ z_3 = 0{,}083$

Die aus den angeführten Raumgruppen und Besetzungen sich ergebenden beiden Strukturen für das $BaCS_3$ unterscheiden sich nur hinsichtlich der Orientierung der trigonal ebenen Thiocarbonationen zueinander. (vergl. Abbildung 54 und 55, Seite 121) In beiden Fällen beträgt der Abstand zwischen den koplanar übereinander angeordneten Thiocarbonationen 6,62 Å. Eine out-of-plane-Schwingungskopplung scheint somit nicht möglich. Da keine ν_2-Schwingungskopplung nachgewiesen wurde,

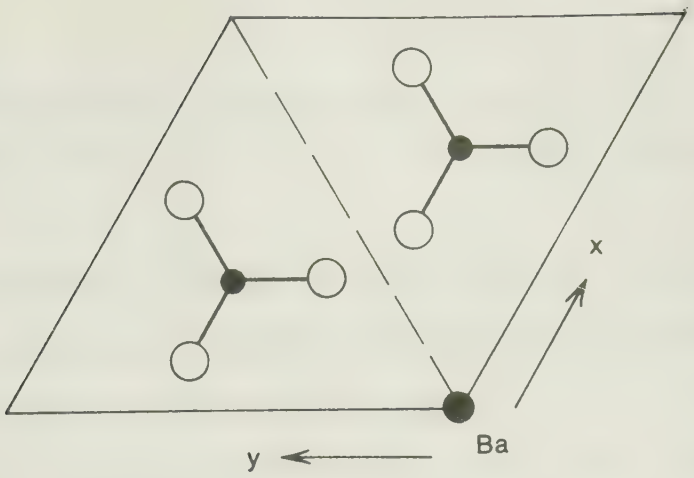


Abbildung 54
Projektion in Richtung der c-Achse
für die Raumgruppe D_3^4 bzw. D_3^6

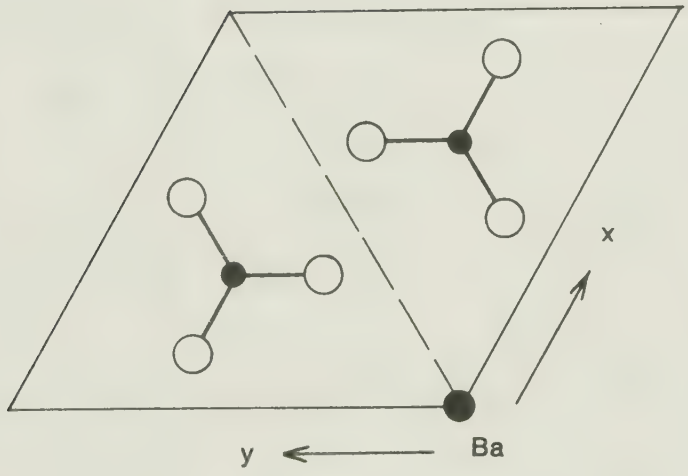


Abbildung 55
Projektion in Richtung der c-Achse
für die Raumgruppe C_6^3 bzw. C_6^5

können beide $BaCS_3$-Strukturvorschläge auf Grund der Infrarotspektren nicht ausgeschlossen werden.

Unter Verwendung der dem Tabellenwerk von Sagel[75)] entnommenen Atomformfaktoren wurden die Reflexintensitäten bzw. R-Werte mit Hilfe des Rechenprogrammes "Trint"[+)] ermittelt. Die Rechnungen wurden im Zentralen Recheninstitut der Johann Wolfgang Goethe-Universität/Ffm. durchgeführt. Eine Übersicht über die gemessenen und berechneten Reflexintensitäten zeigt Tabelle 24.

Tabelle 24

Reflex h k l	I/I_o gemessen	I/I_o berechnet für D_3^4, D_3^6	I/I_o berechnet für C_6^2, C_6^3
100 101	71	48	165
102	4	1	1
103	24	89	16
104	15	1	1
006 110 105 111	103	114	117
112	3	3	2
106 113	3	60	87
200 201	33	29	37
202 114	100	3	1
203	18	24	2

+) Programm zur Berechnung der "trial und error" - Werte unter Verwendung der Reflexintensitäten

Fortsetzung Tabelle 24

Reflex h k l	I/I_o gemessen	I/I_o berechnet für D_3^4, D_3^6	I/I_o berechnet für C_6^2, C_6^3
115 107	16	2	31
204	50	1	1
116	5	86	53
205	2	1	3
108	2	1	1
206 117 211	26	15	55
212	12	3	1
213	5	87	7
214	3	2	1
301	18	1	1
302	7	1	1
304	2	1	1
221 20 10 222	24	1	2
311	6	1	7
224	18	1	1
313	5	21	3
314	3	1	1
400	12	2	3
302	7	1	1
322	3	2	1
410	4	10	10
422	6	1	1
510	2	6	6

Für den R-Wert $R = \frac{\sum|F_o| - |F_c|}{\sum|F_o|}$ 76)

wobei F_o die experimentell gefundenen und F_c die berechneten Strukturamplituden darstellen, wurden folgende Werte berechnet:

für D_3^4 bzw. D_3^6 : 0,682

für C_6^2 bzw. C_6^3 : 0,650

Auf Grund dieser sehr hohen R-Werte können die von Krebs, Gattow und Müller für das $BaCS_3$ vorgeschlagenen Strukturen ausgeschlossen werden. Geringfügige Modifizierungen der vorgeschlagenen Strukturen wurden nicht vorgenommen, da sich dies im allgemeinen nur als sinnvoll erwiesen hat, wenn der R-Wert kleiner als zu 0,25 berechnet wird. Bereits die enge Nachbarschaft der Ba^{2+}-Ionen in den untersuchten Strukturvorschlägen, die mit 3,32 Å einen wesentlich geringeren Abstand aufweisen als im Bariummetall (4,347 Å[74]) deutete auf falsche Strukturvorschläge hin. Ebenso können zum Teil auf Grund eigener Untersuchungen, wie auch auf Grund der Untersuchungen von Krebs, Gattow und Müller, die bekannten $MeCO_3$-Strukturtypen Calcit, Aragonit und Vaterit für das $BaCS_3$ ausgeschlossen werden.

Zusammenfassung

Zum Zwecke infrarotspektroskopischer Untersuchungen an Thiocarbonaten mit den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C wurden Methoden zur Präparation im Mikromaßstab ausgearbeitet. Während Natriumthiocarbonat durch Zugabe von CS_2 zu einer alkoholischen Natriumhydrogensulfidlösung erhalten wurde, konnten die Thiocarbonate des Bariums, Thalliums, Bleis und Cadmiums durch Fällung aus wässrigen Lösungen hergestellt werden.

Folgende Thiocarbonate wurden infrarotspektroskopisch zum Teil auch röntgenographisch näher untersucht: $BaCS_3$, Tl_2CS_3, die Modifikationen A und B des $PbCS_3$, $CdCS_3$, α-Na_2CS_3, β-Na_2CS_3 sowie das Bihydrat $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$. Die Untersuchungen ermöglichten auf Grund der Bandenverschiebungen durch die Isotopensubstitution erstmals in allen Fällen eine eindeutige Zuordnung der in den Infrarotspektren auftretenden Schwingungsbanden. Mit Ausnahme der totalsymmetrischen Valenzschwingung ν_1 beim Tl_2CS_3 und α-Na_2CS_3 sowie ν_1 und ν_2 beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ zeigten die IR-Spektren der Thiocarbonate alle Normalschwingungsbanden des trigonal ebenen Thiocarbonations. Zusätzlich konnten bei den Thiocarbonaten des Thalliums und des Bariums mit dem natürlichen Gehalt an ^{13}C die $\nu_2(^{13}C)$-Banden nachgewiesen werden. Auch ließ sich in dieser Arbeit eine Entscheidung bezüglich einer in den Thiocarbonatspektren teilweise mit relativ großer Intensität auftretende Kombinationsbande, hier als $\nu_1 + \nu_4$ gedeutet, treffen. Auf Grund der beobachteten Aufspaltungen von ν_3 und ν_4 bzw. $\nu_1 + \nu_4$ und der Aktivität der ν_1 sind für die Thiocarbonate $BaCS_3$, Tl_2CS_3, für beide Modifikationen des $PbCS_3$ sowie für $CdCS_3$ und α-Na_2CS_3 die Lagesymmetrien C_{2v}, C_2 oder C_s anzunehmen.

Das Bihydrat des Natriumthiocarbonats weist im IR-Spektrum neben zwei Valenzschwingungen und einer Deformationsschwingung des Wassers weitere Banden im Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 519 cm^{-1} auf, die bei der Substitution durch D_2O eine deutliche Bandenverschiebung zeigten. Diese Banden wurden als gehemmte Rotationen des Wassers interpretiert. Auf Grund der beiden gegenüber dem freien Wassermolekül verschobenen Valenzschwingungsbanden des Wassers müssen beim $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$ zwei kristallographisch verschiedene Wassermoleküle mit den H_2O - S-Abständen von 3,20 $\pm$ 0,01 Å und 3,01 $\pm$ 0,01 Å angenommen werden.

Der Vergleich der nach Teller und Redlich berechneten und an den isotopen Thiocarbonaten gemessenen Bandenverschiebungen deutet auf intermolekulare Wechselwirkungen der ν_{3a} und ν_{3b} bei der Modifikation A des $PbCS_3$, jeweils bei der ν_{3b} der Modifikation B des $PbCS_3$ und des $CdCS_3$ sowie bei der ν_3 des β-Na_2CS_3 hin. Eine Kopplung der out-of-plane-Schwingung konnte in keinem der Fälle beobachtet werden. Sofern bei den untersuchten Thiocarbonaten, deren Strukturen noch nicht bekannt sind, koplanar übereinander angeordnete Thiocarbonationen vorliegen, ist mit einem C - C-Abstand von mehr als 4,1 Å zu rechnen. Die Aragonitstruktur und bezüglich der Anionenanordnung ähnliche Strukturen können somit für die untersuchten Thiocarbonate ausgeschlossen werden.

Neben den bisher nicht publizierten Röntgendaten des Tl_2CS_3 und des $CdCS_3$ wurden auch die $\sin^2\vartheta$-Werte und Reflexintensitäten des $BaCS_3$ ermittelt. Das Röntgendiagramm konnte mit Hilfe der von Philippot und Maurin[34)41)] publizierten Gitterkonstanten a = 6,527 Å und

c = 19,93 Å hexagonal indiziert werden. Die beiden von Krebs, Gattow und Müller[43] vorgeschlagenen Strukturen für das $BaCS_3$ haben sich jedoch auf Grund der berechneten Reflexintensitäten bzw. R-Werte als falsch erwiesen.

Literaturverzeichnis

1) H. Seidel, Naturw. 52(10) 257 (1965)

2) W.H. Zachariasen, Am. Chem. Soc. 53 2123 (1931)

3) B. Krebs, G. Gattow, Naturw. 51 (23) 554 (1964)

4) B. Krebs, G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem. 340 294 (1965)

5) E. Philippot, O. Lindqvist, Acta Cryst. (1970) B 26 877

6) J.S. Mc. Kechnie, S. L. Miesel, J.C. Paul, Chem. Commun. 1967 152

7) E. Philippot, M. Maurin, C.R. hebd. Séances Acad. Sci 266, 1290 (1968)

8) Wilson, Decius Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Company, New York 1955, S. 93

9) G. C. Pimentel, H.J. Hrostowski, J. chem. Phys. 19 (1951) 661

10) D.F. Hornig, J. chem.Phys. 16 (1948) 1063/77

11) D.F. Hornig, Dics. Farad. Soc. 9 (1950) 115/24

12) R.S. Halford, J. chem Phys. 14 (1946) 8/15

13) J.C. Decius, J. chem. Phys. 22, 1949 (1954)

14) J.C. Decius, J. chem. Phys. 23, 7, 1290 (1955)

15) W.C. Steele, J. chem. Phys. 25, 6, 1184 (1956)

16) Decius, Malau, Thompson, Proc. Roy. Soc. 275A, 295-309 (1963)

17) J.C. Decius, J. chem. Phys. 49, 3, 1387 (1968)

18) R. Frech, J.C. Decius, J. chem. Phys. 51, 4, 1536 (1969)

19) R. Frech, J.C. Decius, J. chem. Phys. 51, 12, 5315 (1969)

20) W. Sterzel, E. Chorinsky, Spectrochim. Acta 24A, 353 (1968)

21) W. Sterzel, Z. anorg. allg. Chem. 368, 308 (1969)

22) W. Sterzel, Habilitationsschrift Ffm 1968

23) E. Chorinsky, Dissertation Ffm 1968

24) W.-D. Schnee, Dissertation Ffm 1970

25) F. Matossi, Gruppentheorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961 S. 7

26) Brandmüller, Moser, Einführung in die Ramanspektroskopie, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1962

27) H.A. Szymanski, Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1964

28) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, D. van Nostrand Company, Princeton, New Yersey, New York, 1962

29) Jaffé, Orchin, Symmetrie in der Chemie, Hüthig Verlag, Heidelberg, 1967

30) O. Redlich, Z. Physik. Chem. B 28, 371 (1935)

31) E.W. Yeoman, J. chem. Soc. 119, 38 - 54 (1921)

32) J.G. O'Donoghue and Z.K. Kohau, J.chem. Soc. 89, 1812 (1906)

33) G. Brauer, Handbuch der Präp.Anorg. Chemie, Bd. I, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1960 S. 599

34) E. Philippot u. M. Maurin, Rev. Chim. minérale, 6, 901 (1969)

35) Klement u. Schmidt, Naturw. 42, 154 (1955)

36) A. Lamotte, M. Porthault, J.C. Merlin, Bull. Soc. Chim. France 1965 (4) 915 - 19

37) M. Dräger, G. Gattow, Angew. Chem. 22, 954 (1968)

38) G. Gattow, B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 321, 143 (1963)

39) B. Philipp, Faserforsch. u. Textiltechn. 6, 433 (1955)

40) K.N. Johri, N.K. Kaushik, K. Singh, J. Thermal Anal. 2, 37 - 52 (1970)

41) E. Philippot, M. Maurin, C.R. Acad. Sc. Paris 266, 1290 (1968)

42) R. Duval, C. Duval, J. Lecomte, Bull.soc.Chim. 10, 517 - 24 (1943)

43) B. Krebs, G. Gattow, A. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 337, 279 (1965)

44) Scruby, Lacher, Park, J. Chem. Phys. 19, 386 (1951)

45) B. Krebs, A. Müller, G. Gattow, Z. Naturforschg. 20b, 1017 - 1020 (1965)

46) A. Müller, B. Krebs, Spectrochim. Acta, 22, 1535 (1966)

47) Meloche u. Kalbus, J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 104 (1958)

48) J. Möller, Diplomarbeit, Ffm 1967

49) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chemie, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1966, S. 53

50) A. Müller, M. Stockburger, Z. Naturforschg. 20a, 1242 (1965)

51) W. Sterzel, W.-D. Schnee, Z. anorg. allg. Chem. 376, 134 (1970)

52) W.-D. Schnee, Diplomarbeit Ffm 1968

53) M. Picon, Compt. rend. 195, 1274 - 6 (1932)

54) M. Picon, Bull. Soc. chim. France (4) 53, 248 (1933)

55) E. Philippot, M. Maurin, C.R. Acad. Sc. Paris 267, 243 (1968)

56) M. Maurin, P. Silber, Compt. rend. 251, 2362 - 4 (1960)

57) M. Maurin, Annales de Chimie (1961), 1221

58) E. Philippot, M. Rikes, C.R. Acad. Sc. Paris 268, 1371 (1969)

59) P. Silber, M. Maurin, Compt. rend. 247, 602 - 4, (1958)

60) E. Philippot, Rev. de Chimie minérale, 4 (1967) 643

61) S. Pelloux, J. Roger, C.R. Acad. Sc. Paris, 270, 943 (1970)

62) O. Glemser, Angew. Chemie, 73, 785 (1961)

63) J. Lecomte, J. Chem. Phys. Tome (1953), 44

64) E. Greinacher, W. Lüttke, R. Mecke, Z. Elektrochem. 59, 23 (1955)

65) O. Glemser, E. Hartert, Naturw. 42, 534 (1955)

66) E. Hartert, O. Glemser, Naturw. 12, 275 (1956)

67) E. Hartert, O. Glemser, Naturw. 40, 199 (1953)

68) K. Nakamoto, IR-Spectra of Inorg. and Coordination Compounds, J. Wiley a. Sons, New York, 1969, S. 167

69) J. van der Elsken, D.W. Robinson, Spectrochim. Acta 17, 1249 (1961)

70) A.F. Wells, Structural Inorg. Chem. Oxford 1962, S. 565

71) E. Ühlein, Römpps Chemisches Wörterbuch, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1969

72) G. Nagarajan, A. Müller, Z. Naturforschg. b 21 (5) 393 - 6 (1966)

73) H.P. Klug, L.E. Alexander, X - Ray Diffraction Procedures, New York, London, 1954

74) International Tables for X-ray Crystallography, Birmingham (1965)

75) K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1958)

76) M.J. Buerger, "Crystal structure analysis" New York, London, 1967, S. 586

L e b e n s l a u f

Als Sohn des Buchbindermeisters Willy Horn und dessen Ehefrau Gertrud, geborene Zotz, wurde ich am 29. November 1943 in Jugenheim an der Bergstraße geboren. Hier trat ich Ostern 1950 in die Volksschule ein. Nach bestandener Aufnahmeprüfung wurde ich 1954 Schüler des Starkenburggymnasiums in Heppenheim an der Bergstraße, wo ich am 28. Februar 1963 die Reifeprüfung bestand. Das Studium der Chemie begann ich nach einem Vorsemester im Winter 1963/64 an der Johann Wolfgang Goethe - Universität in Frankfurt am Main. Im Mai 1966 legte ich hier die Diplom - Chemiker - Vorprüfung und im Februar 1969 das Diplomhauptexamen ab. Unter der Anleitung von Professor Dr. W. Sterzel fertigte ich meine Diplomarbeit an und erlangte im August 1969 den akademischen Grad eines Diplomchemikers. Seit Januar 1970 arbeite ich an der vorliegenden Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren Martienssen, Müser und Queisser für Physik, Freise, Hartmann und Schläfer für physikalische Chemie, Teuber und Wieland für organische Chemie und Bock, Doiwa, König, Royen, Sterzel und Winnacker für anorganische Chemie.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1970 bis Oktober 1971 an dem Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe - Universität Frankfurt am Main angefertigt. Die Anregung zur Durchführung der Arbeiten gab Professor Dr. W. Sterzel.

Herrn Professor Dr. W. Sterzel danke ich für die ständige Beratung, die er mir bei der Ausführung der Arbeiten zuteil werden ließ.

Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. M. Trömel und Herrn Diplomchemiker H. Dölling für die Überlassung des Rechenprogrammes "Trint" und für die Unterstützung bei der Durchführung der Rechnungen.

Eine Tieftemperaturzelle für Röntgenaufnahmen wurde mir von Herrn Professor Dr. Granzer vom Institut für Angewandte Physik der Johann Wolfgang Goethe - Universität Frankfurt am Main überlassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Druck: Handelsdruckerei Horn · 6104 Jugenheim · Buchdruck · Offsetdruck